

**Züchtung von Einkristallen
und photoelektrochemische Charakterisierung
der Chalkogenide des Molybdäns und Wolframs**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Detlef Roß
aus Berlin

1903

Züchtung von Einkristallen
und photoelektrochemische Charakterisierung
der Chalkogenide des Molybdäns und Wolframs

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Detlef Roß

aus Berlin



1. Gutachter : Prof. Dr. H. Gerischer
2. Gutachter : Prof. Dr. W. Plieth

Tag der mündlichen Prüfung : 24.01.1983

Die vorliegende Arbeit wurde von 1980 bis 1982 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Heinz Gerischer danke ich für die Aufgabenstellung, die großzügige Förderung und das Interesse an dieser Arbeit.

Den Herren Dr. Franco Decker, Dr. Karl Doblhofer und Dr. Walter Vogel danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die zahlreichen und wertvollen Diskussionen.

Ich möchte mich ganz besonders bei Fr. Sabine Wasle für ihre technische Hilfe und die Anfertigung der Zeichnungen bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern und Mitarbeitern der Werkstätten für ihre Mithilfe.

Ganz herzlich danke ich meiner Frau, die mir besonders in kritischen Momenten sehr beigestanden hat und so entscheidend zum Werden dieser Arbeit beigetragen hat.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

- Einleitung
- A. Kristallzucht
 - A.1 Zielsetzung
 - A.2 Methoden der Präparation
 - A.3 Kristallzucht in Quarzampullen
 - A.3.1 Pumpstand
 - A.3.2 Quarzampullen
 - A.3.3 Öfen
 - A.4.1 Chemikalien
 - A.4.2 Darstellung der Verbindungen
 - A.4.3 Telluride
 - A.5 Vorbereitung der Ampullen
 - A.5.1 Transportgas
 - A.5.2 Einfluß des Transportgases auf die Kristalleigenschaften
 - A.5.3 Einfüllen des Transportgases
 - A.6 Kristallzucht ohne Transportgas
 - A.7 Temperaturprogramm
 - A.7.1 Abfolge der Temperaturen
 - A.8 Ergebnisse
 - A.9 Kritische Anmerkungen
- B. Korrosion
 - B.1 Einleitung
 - B.2 Auswahl der Nachweismethode
 - B.2.1 Methoden des Molybdännachweises
 - B.2.2 Photometrie des Molybdäns
 - B.3 Experimenteller Aufbau
 - B.4 Ergebnisse in wäßriger Lösung

- B.5 Beobachtung der Korrosion
- B.6 Zusammenfassung
- C. Photostrommessungen
 - C.1.1 Halbleitermaterialien
 - C.1.2 Elektrodenherstellung
 - C.1.3 Bestimmung der Oberfläche
 - C.1.4 Elektrolytlösungen
 - C.1.5 Redoxsysteme
 - C.1.6 Lichtquelle
 - C.1.7 Der elektrische Meßaufbau
 - C.1.8 Meßzelle
- C.2 Rechnerunterstützte Auswertung
- C.3 Bestimmung des Flachbandpotentials
 - C.3.1 Kapazitätsmessungen
- C.4 Bestimmung der Bandlücke
 - C.4.1 Experimentelles
 - C.4.2 Auswertung der Photostromspektren
- C.5 Diskussion der Photostrommessungen
- D. Guinieraufnahmen
 - D.1 Zielsetzung
 - D.2 Kameras
 - D.3 Präparation der Proben
 - D.4 Ergebnisse
 - D.4.1 Auswertung
 - D.4.2 MoS_2
 - D.4.3 MoSe_2
 - D.4.4 MoTe_2
 - D.4.5 WS_2

- D.4.6 WSe₂
- D.4.7 WTe₂
- D.5 Zusammenfassung
- E. Wolframtellurid
 - E.1 Bisherige Ergebnisse
 - E.2 Experimentelles
 - E.3 Leitfähigkeit
 - E.4 Elektrochemische Messungen
 - E.4.1 Strom-Spannungskurven
 - E.4.2 Saure Lösungen
 - E.4.3 Neutrale Lösungen
 - E.4.4 Alkalische Lösungen
 - E.5 Redoxreaktionen an WTe₂
 - E.5.1 Redoxreaktionen im Oxidbildungsbereich
 - E.6 Photostrommessungen an WTe₂ Elektroden
 - E.7 Zusammenfassung
- F. Preßlinge
 - F.1 Zielsetzung
 - F.2 Herstellung der Preßlinge
 - F.3 Elektrochemische Untersuchungen
- G. Elektrochemie in organischen Lösungsmitteln
 - G.1 Zielsetzung
 - G.2 Auswahl der Lösungsmittel
 - G.3 Bezugselektroden
 - G.4 Photostrommessungen
- H. Zusammenfassung

Einleitung

Nach dem Ölpreisschock 1973 sahen sich zum ersten Male die Industrienationen gezwungen, die natürlichen Energiequellen weitaus mehr zu nutzen und damit eine Unabhängigkeit vom Erdöl zu erreichen. Neben Wind und Wasser ist die Sonne eine natürliche Energiequelle. Wind und Wasser stellen Ansprüche an große Anlagen mit vielen mechanischen Teilen, die einer ständigen Wartung bedürfen. Bei der Sonnenenergie läßt sich dies auf ein Mindestmaß reduzieren.

Für die Nutzung der Sonnenenergie gibt es mehrere prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen wird die eingestrahlte Wärme bei der Beheizung von Häusern zur Reduzierung des Energieverbrauches genutzt. Hier hat sich die Akkumulierung von Wärmeenergie durch Wärmepumpen hervorragend bewährt.

Eine besonders elegante Methode ist jedoch die Umwandlung von Sonnenenergie direkt in elektrischen Strom. Hierbei stehen auch wieder mehrere Verfahren in Konkurrenz miteinander.

Durch die historische Entwicklung der Siliziumhalbleitertechnik wurden zuerst Festkörpersonnenzellen auf der Basis von Silizium hergestellt. Dies waren Festkörperzellen, bei denen die Ladungstrennung durch einen p-n-Übergang oder eine Schottkybarriere hergestellt wurde. Infolge der indirekten Bandlücke des Siliziums stellt dieses Material keine optimale Substanz dar. Jedoch durch die ausgereifte Technologie des Siliziums gibt es z. Zt. keine preisliche Konkurrenz.

Wegen anderer Vorzüge werden jedoch auch andere Substanzen für diese Zwecke untersucht und angewendet. Galliumarsenid z. B. findet immer mehr Einzug in die Transistortechnik, und die Oberfläche dieser Substanz kann man als eine der bestuntersuchten bezeichnen. Die mit diesen Zellen erreichte Effizienz für die Sonnenenergienutzung von über 15 % bedeutet schon einen enormen technischen Fortschritt, zumal die Natur in Millionen Jahren Entwicklung bei der Photosynthese nur eine Effizienz von etwa 2 - 3 % erreicht hat.

Bei der Herstellung dieser Zellen bildet jedoch das größte Pro-

blem die gezielte Herstellung der p-n-Übergänge bzw. der Schottky-Barriere. Schottky-Barrieren haben den Vorteil, daß sie einfach zu erzeugen sind. Sie haben jedoch meist schlechte Wirkungsgrade auf Grund von Traps und Grenzflächenzuständen. Diese Herstellung ist hingegen für elektrochemische Sonnenzellen kein Problem, denn sie geschieht einfach durch das Eintauchen der Halbleitermaterialien in die Elektrolytlösung. Es sei hier auch erwähnt, daß es mehrere Konzepte der elektrochemischen Sonnenenergiewandlung gibt. Zum einen wird versucht, Wasserstoff aus einer "homogenen Phase" zu erzeugen. Das Wort "homogen" kommt dadurch zustande, daß die Halbleitermaterialien fein verteilt in der Lösung sind. Es gibt jedoch auch echte homogene Photoreaktionen, die jedoch ohne Halbleiter ablaufen. Eine weitere Methode besteht in der Anregung von Farbstoffen durch das Sonnenlicht und anschließender Reaktion dieser Farbstoffe mit einer spezifischen Elektrode. Durch eine geeignete Kombination von Redoxsystemen kann die Energiegewinnung erfolgen.

Beste Ergebnisse sind jedoch bisher von "klassischen" photoelektrochemischen Zellen erreicht worden. Obwohl die Erzeugung der Schottky-Barriere hier kein Probleme darstellt, tauchen jedoch bei den elektrochemischen Sonnenzellen andere Probleme auf. Es sind dies z. B. die Zersetzung des Elektrolyten, insbesondere der eventuell verwendeten Farbstoffe, und nicht zuletzt die Korrosion der Halbleiter selbst. Gegen Korrosion beständige Halbleiter sind z. B. oxidische Materialien. Diese haben jedoch eine Bandlücke von 3 eV und absorbieren somit nur Licht im UV-Bereich des Sonnenspektrums. Aus diesem Grund besitzen sie schon von vornherein eine sehr kleine theoretische Effizienz $1/3$. Alle anderen Materialien müssen entweder gegen die Korrosion geschützt werden, oder es muß ein Reaktionsweg vorhanden sein, der kinetisch so begünstigt ist, daß er die Korrosion nicht zum Tragen kommen läßt. Tributsch hatte als erster vermutet, daß z. B. die Schichtgitterverbindungen des Molybdäns und des Wolframs elektronisch stabil sein sollten. Für eine mögliche technische Verwendbarkeit dieser Materialien benötigt man Erfahrung mit der Herstellung von Kristallen, die eine ausreichende Leitfähigkeit und ein entsprechend gutes elektrochemisches Verhalten aufwei-

sen. Weiterhin bedarf es sicherer Erkenntnisse über die Korrosion bzw. über eine mögliche Unterdrückung der Korrosion. Diese Arbeit soll einen Beitrag zu den genannten Problemen bieten.

A.0 Kristallzucht

A.1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit waren die Substanzklassen der Schichtgitterkristalle, im besonderen die Chalkogenide des Wolframs und des Molybdäns, von Interesse. Um für die elektrochemischen Untersuchungen, zum Beispiel für die Korrosionsuntersuchungen, ausreichend Kristalle zur Verfügung zu haben, wurden Versuche zur Kristallzüchtung unternommen. Hierbei sollte nicht nur die reine Zucht von Kristallen im Vordergrund stehen, sondern es ist auch die Güte der Kristalle von enormer Wichtigkeit. Verschiedene Untersuchungen über Kristallfehler bei den Chalkogeniden sind gemacht worden /2/. Elektrochemische Untersuchungen von Gerschler, Kautek und Tributsch /3/ haben den Einfluß der Oberflächengüte auf das elektrochemische Verhalten gezeigt. Da diese Halbleiter auch für die Sonnenenergiewandlung von Interesse sind, galt es, geeignete Kristalle für diese Zwecke zu züchten. Die in der Literatur erwähnten Größen von Einkristallen sind für die Anwendung als Solarzellen zu klein. Eine Möglichkeit der Umgehung des Größenproblems wäre die Verwendung von polykristallinen Materialien. Versuche zu diesem Thema sind ebenfalls unternommen worden. Im Kapitel "Preßlinge" wird darüber berichtet. Somit waren zwei Zielsetzungen vorgegeben.

1. Herstellung großer Einkristalle mit einer perfekten Oberfläche, d. h. einer Oberfläche mit möglichst wenigen Stufen, Versetzungen oder sonstigen Kristallfehlern,
2. Herstellung kleinkristalliner Substanzen zur Verwendung als polykristalline Substrate.

A.2 Methoden der Präparation

Für die Herstellung der Chalkogenide des Mo(IV) bzw. des W(IV)

sind in der Literatur mehrere Verfahren beschrieben. Die Darstellung der Sulfide nimmt dort einen besonders großen Raum ein. Dieses besondere Interesse liegt in der technischen Anwendbarkeit des MoS_2 als Schmiermittel /4,5,6/. MoS_2 hat gegenüber Graphit den Vorteil, daß es auch im Vakuum eingesetzt werden kann.

Ein anderer Grund besteht darin, daß MoS_2 die einzige Verbindung der beschriebenen Klassen ist, die in größeren Mengen in der Natur vorkommt /7/. Aus Molybdändisulfid wird durch Rösten, Auslaugen, Fällern und schließlich durch Reduktion im Wasserstoffstrom Molybdän gewonnen.

Im folgenden sollen kurz die bisher angewendeten Methoden der MoS_2 -Herstellung beschrieben werden. Es sind dies drei grundsätzlich unterschiedliche Methoden.

Die erste Methode besteht darin, daß zuerst die Sulfide der Wertigkeit (+VI) hergestellt werden. Dies geschieht z. B. durch Einleiten von H_2S -Gas in eine Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, wobei MoS_3 ausfällt. Anschließend wird das Molybdäntrisulfid bei mindestens 400°C thermisch zersetzt. Das Ergebnis ist MoS_2 /8,9, 10/. Diese Methode ist bereits von Berzelius 1826 vorgeschlagen worden /11/. Die Kristallstruktur der entstehenden Kristalle ist in diesem Fall hexagonal /12/.

Die zweite Methode besteht darin, daß man Molybdäntrioxid (MoO_3) mit Schwefel in Kaliumkarbonat (K_2CO_3) als Flußmittel bei 900°C zusammenschmilzt /13,14/. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert Molybdändisulfid in rhomboedrischer Form aus /12/.

Weitere Abänderungen dieser grundsätzlichen Methoden sind in der Literatur erwähnt /12,14,15/.

Beide bisher beschriebenen Methoden haben den für die elektrochemischen Untersuchungen großen Nachteil, daß nur relativ kleine Einkristalle entstehen. Dagegen schien die dritte Methode, nämlich der Transport der Substanz in einer Quarzampulle mit einem Transportgas, vielversprechender zu sein /14,16,17,18,19/.

20,21/. Dies ist auch die Methode, die für die Herstellung der anderen Chalkogenide angewandt wurde. Die von uns benutzte, im folgenden beschriebene Methode entspricht in den Grundzügen den in der Literatur angegebenen Verfahren.

Eine Zusammenstellung der Präparationsmethoden in der Literatur über Schichtgitterhalbleiter findet man in /22/.

A.3 Kristallzucht in Quarzampullen

Um die Transportreaktion in einer Quarzampulle zu ermöglichen, muß die Luft nahezu vollständig aus der Ampulle entfernt werden. Anschließend kann durch das Transportgas oder eine Zugabe von Chalkogenid ein bestimmter Druck eingestellt werden. Dazu wurde ein Pumpstand, der aus folgenden Teilen bestand, aufgebaut.

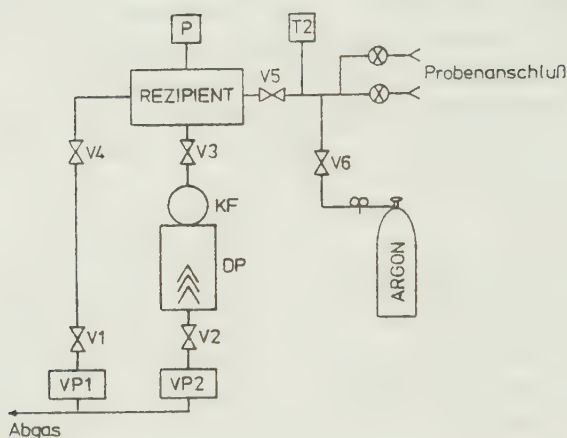


Abb. A 1: Schematischer Aufbau des Pumpstandes

A.3.1 Pumpstand

- VP 1 Vakuumpumpe zum Erstellen eines Vorvakuums für die Öldiffusionspumpe und zum schnellen Evakuieren von in das System eingeleiteten Gasen.
- VP 2 Vorpumpe für die Öldiffusionspumpe.
- OP Öldiffusionspumpe, mit Hilfe der Öldiffusionspumpe können Vakua bis etwa 10^{-6} Torr im Rezipienten erreicht werden.
- KF Kühlfalle.
- V1, V2 Elektrische Ventile, die ein Zurückschlagen des Pumpenöls beim Abschalten verhindern.
- V3 Ventil der Öldiffusionspumpe zum Rezipienten.

- V4 Bypass Ventil des Rezipienten, um ein Vorvakuum zu ermöglichen.
- V 5 An den Rezipienten ist über das Ventil V5 eine Glasverbindung mit zwei Schliffen, an die die Quarzampullen angebracht werden, angeflanscht.
- V 6 Über V6 können die Quarzampullen mit Argon belüftet werden, um die vorhandene Luft zu verdrängen.
- P, T Die Druckmessung erfolgte im Bereich von $760 \cdot 10^{-2}$ Torr über ein Thermotron (T) und im Bereich von 10^{-2} - 10^{-6} Torr über ein Penningmanometer (P). Die Anzeige erfolgte mit einem Combitron Vakuum Meßgerät der Firma Leybold mit automatischer Meßbereichwahl.

A.3.2 Quarzampullen

Es wurden Quarzampullen mit der Länge 22,5 cm und einem Außendurchmesser von ca. 2 cm (Firma Medizinische Glastechnische

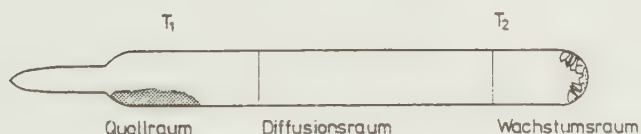


Abb.: A 2 Darstellung des Substanztransportes in der Ampulle und Aufteilung in Lösungsraum T 1 und Wachstumsraum T 2

Werkstätte) verwendet. Das Volumen betrug etwa 130 cm^3 . Die Ampullen wurden keiner besonderen chemischen Reinigung unterzogen. Mögliche Unebenheiten im Innern der Ampullen wurden somit belassen. Sie dienten als potentielle Keimbildungszentren.

A.3.3 Öfen

Für die Herstellung der Substanzen aus den Elementen wurden Einzonenöfen mit Edelmetallheizwicklungen des Types ROP der Firma Heraeus verwendet. Die Einzonenöfen konnten bis zu einer Maximaltemperatur von 1250 °C betrieben werden. Bei unseren Kristallzuchtversuchen, die bei Temperaturen von 1100 °C stattfanden, war also eine genügende Reserve vorhanden.

Da der Widerstand der Heizwicklung mit steigender Temperatur abnimmt, wurden diese Öfen mit einem Transformator geregelt. Gleichzeitig wurde darauf geachtet, daß der maximale Strom 10 Ampere nicht überschreitet.

Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Platin-Platin-Rhodium Thermoelement. Die Temperaturanzeige wurde von einem Thermokomp der Firma Metrawatt übernommen.

Für die Kristallzucht standen Zweizonenöfen des Types ROK 3/60 der Firma Heraeus zur Verfügung. Die Heizwicklung der Zweizonenöfen bestand aus einer Speziallegierung, deren Widerstand sich mit der Temperatur nicht ändert. Deshalb wurden sie direkt über die Netzspannung betrieben.

Die Temperaturüberwachung erfolgte über eine Elektronik. Diese Elektronik erlaubte eine Temperaturregelung für jede einzelne Heizzone. An einem Regler wurde die Temperatur stufenlos gewählt. Die Temperaturanzeige war in die Elektronik integriert und konnte jederzeit analog abgelesen werden. Pro Ofen dienten zwei Ni-CrNi-Thermoelemente als Meßfühler für die Temperaturanzeige.

A.4.1 Chemikalien

An die Chemikalien für die Kristallzucht werden besondere Ansprüche gestellt. Sie müssen in einer möglichst reinen Form vorliegen, damit nicht schon durch die Ausgangssubstanzen Verunreinigungen eingetragen werden. Dies ist besonders wichtig, wenn man die Kristalle dotieren möchte. Wir haben folgende Chemikalien für die Kristallzucht verwendet:

1. Mo-Pulver	99,99% der Fa. Koch Light Lab.
2. W-Pulver	99,9% der Fa. Fluka
3. S-kristallin	99,999% der Fa. Fluka
4. Se-Granulat	99,999% der Fa. Asarco
5. Te-Pulver	99,999% der Fa. Alpha Ventron
6. J ₂ -sublimiert	pro analysi der Fa. Merck
7. Br ₂	pro analysi der Fa. Merck
8. Cl ₂	Laborgas der Fa. Merck

A.4.2 Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung der Chalkogenide haben wir jeweils stöchiometrische Mengen des Metalls und des Chalkogenides in eine Quarzampulle eingewogen. Danach wurde die Ampulle nach der in Kapitel A 5 beschriebenen Weise vorbereitet und anschließend in einen Einzonenofen verbracht.

Da die Bildungsreaktionen stark exotherm sind, mußte der Ofen langsam aufgeheizt werden. Hiermit soll eine lokale Überhitzung und damit die Zerstörung der Ampulle verhindert werden.

Genaue thermodynamische Daten liegen leider nicht für alle Substanzen vor. Die Standardbildungsenthalpie der Sulfide werden für MoS₂ mit $\Delta H_B^\circ = -234,3 \text{ kJ/mol}$ /23/ bzw. $\Delta H_B^\circ = -278,1 \text{ kJ/mol}$ /24,25/, für WS₂ mit $\Delta H_B^\circ = -193,7 \text{ kJ/mol}$ angegeben /23/.

Die Ampulle verbleibt etwa 3 Tage bei ungefähr 660-700 °C (je nach Substanz) im Ofen /26/. Nach 3 Tagen war die Reaktion abgeschlossen.

In Röntgenspektren konnten nach Ablauf der Reaktionszeit keine Linien der Elemente nachgewiesen werden.

Nach einer kurzen Abkühlphase haben wir die Ampulle dem Ofen entnommen und kräftig geschüttelt, um Klumpen, die sich gebildet haben könnten, zu verteilen. Anschließend wurde die Ampulle wieder in den Ofen gelegt. Durch eine asymmetrische Lage, d. h. die Ampullenmitte liegt nicht in der Ofenmitte, kann ein Tempe-

raturgefälle wie in einem Zweizonenofen simuliert werden. In dieser Lage bleibt die Ampulle etwa zwei Wochen bei 1100 °C (Ausnahme: WTe_2 ; Temperatur 850 °C). Es ergab sich nach dieser Zeit ein kristallines Pulver mit sehr dünnen Kristallen (Dicke $< 0,1 \text{ mm}$), die aber eine Oberfläche von durchschnittlich $0,3 \text{ mm}^2$ aufwiesen. Dieses Pulver diente für alle weiteren Kristallzuchtexperimente als Ausgangsmaterial.

A.4.3 Telluride

Die Kristallzucht der Telluride ist nicht so ganz problemlos. Bei den Verbindungen des Selen und des Schwefels ist jeweils nur eine Modifikation bekannt. Diese zeichnet sich durch ihre halbleitende Eigenschaft aus.

Bei den Telluriden scheint dies nicht der Fall zu sein. Morette /27/ beschreibt für die Ditelluride des Molybdäns zwei verschiedene Formen. Sie werden bei verschiedenen Temperaturen erhalten. Über die Umwandlungstemperatur gibt es mehrere Angaben /15,27,28,29,30/.

Für die Zucht halbleitender MoTe_2 -Kristalle schien es ausreichend zu sein, die Temperatur nicht über 850 °C steigen zu lassen.

Vellinga et al. /30/ beschreiben den Übergang von halbleitenden MoTe_2 (alpha-Phase) zum metallischen (beta-Phase). WTe_2 soll der beta-Phase entsprechen.

Dies ist nicht allgemein gültig. Wir konnten ebenfalls zwei verschiedene Phasen des Wolframtellurides züchten. Die eine, bei tieferen Temperaturen (900°C) erhaltene Phase zeigte die zu erwartende Schichtgitterstruktur. Bei höheren Temperaturen erhielten wir eine Phase, die mehr wie eine erstarrte Schmelze aussah. Bei ihr konnten kleine kristalline Nadeln entdeckt werden. Über ihre unterschiedlichen Eigenschaften wird in den entsprechenden Kapiteln berichtet.

Auf Grund dieser Literaturhinweise und den Erfahrungen mit WTe_2 wurde nur versucht, die α -Phase des MoTe_2 zu züchten. Die Temperaturen wurden deshalb auf unter 850 °C gehalten.

A.5 Vorbereitung der Ampullen

Die mit Substanz (in der Regel 2-3 g) gefüllten Quarzampullen wurden über eine Schliffverbindung an den Pumpstand angeflanscht. Sie wurden daraufhin etwa eine Stunde mit der Vorpumpe evakuiert. Nach dieser Zeit sollte die Hauptmenge des Wassers und der Luft entfernt sein.

Schäfer et al. /31/ haben gezeigt, daß nicht nur die Halogenverbindungen als Transportsubstanzen entscheidend sind. Es werden sich vielmehr Mischverbindungen aus Oxiden und Halogeniden bilden. Der Sauerstoff für die Oxidbildung stammt hauptsächlich aus einem an der Ampullenoberfläche haftenden Wasserfilm.

Aus diesem Grunde wurde auf ein Ausheizen der Ampullen verzichtet. Bei Proben, die dennoch ausgeheizt worden waren, zeigte es sich, daß die Transportreaktion stark verlangsamt war.

Anschließend wurden die Ampullen mehrere Male mit Argon belüftet. Damit wurde die restliche Luft verdrängt. Mit angeschlossener Öldiffusionspumpe konnte über Nacht ein Endvakuum von 10^{-6} Torr erreicht werden.

A.5.1 Transportgas

In der Literatur werden Halogene /z.B. 16,17,18,19,20 21,31, 32/ bzw. die Chalkogenide /33 / selbst als Transportgas verwendet.

Die verwendete Menge an Halogen betrug etwa 3 mg/cm^3 Volumen der Quarzampulle /16/. Diese relativ große Menge an Halogengas wurde benötigt, da möglichst schnell möglichst große Kristalle gezüchtet werden sollten. Die Transportgeschwindigkeit ist nämlich von der Halogenmenge abhängig. Es wurde weniger auf die Güte und Qualität der Kristalle geachtet.

A.5.2 Einfluß des Transportgases auf die Kristalleigenschaften

In der Regel sind die Chalkogenide des Molybdäns oder des Wolframs alle n-leitend. Ein nachweisbarer Einfluß des Transportgases ist nur bei Wolframselenid beobachtet worden /34,35/. Kershaw et al. /35/ berichten, daß mit Jod als Transportgas p-leitendes Wolframselenid erzeugt werden konnte.

Mit Brom und Chlor hingegen waren die Kristalle sämtlich n-leitend.

Da wir nur n-leitende Kristalle züchten wollten, wurden Experimente mit Jod als Transportgas nur mit Molybdänselenid und den Sulfiden durchgeführt. Hier konnte kein so drastischer Einfluß des Jods beobachtet werden. Züchtungen von Wolframselenid wurden mit Brom und Chlor durchgeführt.

Hier zeigten sich jedoch auch deutliche Unterschiede in der Leitfähigkeit. Die durch Transportreaktion mit Brom erzeugten Kristalle zeigten noch einen Photoeffekt, der sowohl auf eine p-Leitfähigkeit als auch auf eine n-Leitfähigkeit hinweist. Es überwog jedoch deutlich der n-leitende Photoeffekt. Der Photoeffekt in n-Richtung war in der Regel um den Faktor 5 größer. Bei einzelnen Kristallen konnte er jedoch auch in derselben Größenordnung liegen.

Wurde Chlor als Transportgas verwendet, war nur ein ganz kleiner p-Photoeffekt zu entdecken. Der maximale Photostrom in p-Richtung lag unterhalb von 10^{-6} Acm⁻². Er spielte somit keine Rolle im Verhalten der Einkristalle.

Durch einen hohen Anteil von Halogengas wird vermutlich nicht nur die Art des Photoeffektes sondern auch die Leitfähigkeit der Kristalle beeinflußt. Man weiß, daß durch Interkalation die Leitfähigkeit der Schichtgitterkristalle wesentlich erhöht wird /12,36,37/. Diese Interkalation wird durch Halogenatome ebenfalls möglich sein. Mit Hilfe von Mikrosondenaufnahmen konnte gezeigt werden, daß in den Einkristallen ein Gewichtsanteil von etwa 1 % Halogen vorhanden ist. Dieses Ergebnis wurde mit Kristallen erzielt, die mit einem Gehalt von 0,5 mg/cm³ Brom gezogen wurden.

Aus diesen Gründen wurde versucht, den Anteil an Halogengas so weit wie möglich zu reduzieren.

Trotz aller dieser Nachteile konnte jedoch nicht ganz auf den Zusatz von Halogengas verzichtet werden. Eine Zugabe von Chalkogenid hätte wahrscheinlich einen Einfluß auf die Stöchiometrie.

Eine Veränderung der Zusammensetzung hat gravierendere Folgen als eine Einlagerung von Halogenatomen in die Schichtgitterkristalle.

Am Beispiel des MoTe_2 kann man erkennen, daß eine Veränderung der Stöchiometrie einen Phasenübergang von einer halbleitenden zu einer metallischen Modifikation zur Folge haben kann /38/.

A.5.3 Einfüllen des Transportgases

Größere Mengen (mg Bereich) von Halogen (Jod oder Brom) wurden in ein Glasgefäß eingefüllt und an dem zweiten Schliff angeschlossen. Durch das Vakuum wurden sie verdampft und konnten in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren werden. Kleinere Mengen Brom und Chlor wurden eingeleitet, indem ein "Puffergefäß" mit bekanntem Volumen gefüllt wurde und aus diesem die evakuierte Ampulle belüftet wurde. Der durch das Halogengas entstandene Druck konnte am Thermotron (T)-siehe Abb. A 1- kontrolliert werden. Chlorgas wurde bis zu einem Druck von 10-20 Torr eingefüllt.

A.6 Kristallzucht ohne Transportgas

Wie in den Kapiteln vorher schon angedeutet wurde, ist auch eine Kristallzucht ohne Transportgas möglich. Auch in der Literatur sind erfolgreiche Versuche beschrieben, Einkristalle ohne Transportgas zu ziehen (MoSe_2 /16/, WS_2 /20/, WSe_2 /19/.)

Problematisch war hier die Herstellung dieser Einkristalle. Es

wird berichtet, daß ein bestimmter Temperaturgradient mit einer Genauigkeit von $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ entlang der Ampulle eingehalten werden muß.

Es ist ebenso nicht ohne Bedeutung, wo die Ampulle in diesem Temperaturgradienten liegt. Es ergeben sich somit weitere Komplikationen für die Kristallzucht.

Es ist uns dennoch gelungen, auch Einkristalle ohne Transportgas zu züchten. Sie stammen alle aus den Experimenten, die zur Herstellung der Ausgangssubstanzen dienten.

Dazu verblieb die mit den Elementen gefüllte Ampulle mindestens 14 Tage im Einzonenofen bei Temperaturen über $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die erzeugten Kristalle waren über die ganze Ampulle verteilt. Sie besaßen schon von Anfang an meist keine ebene Oberfläche, sondern waren teilweise erheblich gewölbt. Sie waren ebenfalls sehr dünn ($< 0,1\text{ mm}$).

Einige wurden auf die üblichen Halterungen montiert. Elektrochemische Untersuchungen so erhaltener MoSe_2 - Kristalle ergaben folgende Ergebnisse:

Die Leitfähigkeit dieser Kristalle ist sehr gering. Im Dunkeln fließen praktisch keine Ströme, weder bei kathodischer noch bei anodischer Polarisation ($\pm 1,5\text{ V/SCE}$).

Bei mäßiger Belichtung kann ein deutlicher Photoeffekt in n-Richtung beobachtet werden. Er ist jedoch deutlich kleiner als bei herkömmlichen Kristallen (etwa Faktor 10).

Bei starker Belichtung zeigte sich ein zusätzlicher Photoeffekt in p-Richtung, wie er sonst nur bei WSe_2 - Einkristallen beobachtet werden konnte.

Kapazitätsmessungen ergaben kein einheitliches Bild. Ein Kristall zeigte die für n-Halbleiter typische Kapazitätskurve. Wieder ein anderer zeigte eine Kapazitätskurve, die auf eine p-Leitfähigkeit schließen läßt. Eine Mott-Schottky-Auftragung ergibt für das Flachbandpotential Werte um 200 mV/SCE . Die aus der Steigung errechnete Donatorendichte liegt für den "n-Leiter" bei 10^{16} cm^{-3} und für den "p-Leiter" bei 10^{13} cm^{-3} .

Dies sind relativ kleine Werte. Sie stützen die oben erwähnte Vermutung der geringen Leitfähigkeit. Die Ladungsträgerkon-

zentrationen deuten auf eine intrinsische Leitfähigkeit hin. Das Transportgas wird also offensichtlich auch benötigt, um eine ausreichende Leitfähigkeit und eine entsprechende Ladungsträgerkonzentration zu erzeugen.

Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte sich auch eine Dotierung mit z. B. Niob, wie es von Levy /39/ untersucht wurde, erübrigen.

A.7 Temperaturprogramm

Die mit Halogengas gefüllten Ampullen wurden so in Zweizonenöfen gelegt, daß sich die Mitte der Ampullen in der Ofenmitte befand.

Im folgenden sollte das Temperaturprogramm beschrieben werden. Dies ist allgemein nicht möglich, da es sich zeigte, daß die Substanzen oft erhebliche Unterschiede in ihrem Wachstumsverhalten zeigen. Es mußte z. B. bei den Telluriden darauf geachtet werden, daß die Temperatur etwa 850 °C nicht überschreitet.

Nicht alle Chalkogenide zeigten gleiches Wachstumsverhalten.

Von MoSe_2 ließen sich am leichtesten und am schnellsten gute Einkristalle ziehen.

Große Probleme ergaben sich mit WS_2 . Von dieser Substanz wurden nur ganz selten brauchbare Schichtgitterkristalle gezüchtet. Die Substanz kristallisierte vorwiegend in kleinen Nadeln (Länge 3-4 mm, Dicke und Höhe max. 1 mm) aus. Diese Nadeln wuchsen auch zu größeren Klumpen zusammen. Es zeigte sich auch, daß die Transportreaktion am langsamsten war. Eine Kristallzucht der anderen Chalkogenide dauerte etwa 2-3 Wochen mit verschiedenen Temperaturumkehrungen. Innerhalb dieses Zeitraumes waren maximal 3 g WS_2 entlang der Ampulle transportiert worden.

Es können sowohl über die absoluten und die relativen Temperaturen (d.h. Temperaturdifferenzen) als auch über die Verweilzeiten bei den Temperaturen keine allgemeinen Angaben gemacht werden.

A.7.1 Abfolge der Temperaturen

Zuerst wurde das runde Ende der Ampulle, der Wachstumsraum, auf eine hohe Temperatur gebracht. Diese Temperatur befand sich im Bereich von 1000 °C.

Dies soll eine Reinigung bzw. einen Abtransport von Keimbildungszentren bewirken und die eingefüllte Substanz in dem Lösungsraum konzentrieren.

Daraufhin wurden beide Enden auf gleiche und zwar auf hohe Temperaturstufe gebracht. Dadurch, daß der Festkörper an einer Stelle der Ampulle bisher konzentriert war, werden sich auch durch das Gas-Festkörper-Gleichgewicht an dem anderen Ende der Ampulle Keime bilden. Dies entspricht etwa dem Prinzip der isothermen Destillation.

Anschließend wird die Temperatur des Wachstumsraumes gesenkt, um die Keimbildungszentren auswachsen zu lassen. Durch eine ständige Vergrößerung der Temperaturdifferenz an den beiden Ampullenenden lassen sich bereits beachtliche Zuchterfolge verzeichnen.

Um jedoch möglichst große Kristalle zu erhalten, wurde die Transportrichtung bzw. die Temperaturdifferenz umgedreht. Dies hat zur Folge, daß sich zuerst die kleinen Kristalle, die sich gebildet hatten, wieder auflösen. Größere Kristalle bleiben jedoch bis zu einem gewissen Maße erhalten und wachsen bei der nächsten Umkehr bevorzugt weiter. Mit dieser Methode konnten die besten Erfolge erzielt werden. Eine steigende Temperaturdifferenz (von 50 °C bis max. 300 °C) und sinkende Maximaltemperatur (von 1050 °C bis 750 °C) unterstützen die Tendenz.

In der folgenden Tabelle sind beispielhaft Temperaturprogramme für die einzelnen Substanzen angegeben. Variationen wurden immer wieder gemacht, jedoch waren die angegebenen Temperaturwerte und Zeitintervalle die bisher erfolgreichsten.

Mit T 1 wird die Temperatur am "spitzen" Ende der Ampulle bezeichnet. Hier befand sich am Anfang die Substanz. Mit T 2 ist die Temperatur an dem Ende bezeichnet, an dem die Kristalle wachsen.

	I		I	I	I
MoTe	I	Chlor	I	0	I 900
2	I		I		I
	I	50 Torr	I	950	I 950
	I		I		I
	I		I	950	I 930
	I		I		I
	I		I	900	I 950
	I		I		I
	I		I	950	I 930
	I		I		I
	I		I	900	I 900
	I		I		I
	I		I	900	I 870
	I		I		I

	I		I	I	I
WS	I	Brom	I	0	I 1000
2	I		I		I
	I	100 mg	I	1000	I 1000
	I		I		I
	I		I	1000	I 950
	I		I		I
	I		I	1000	I 900
	I		I		I
	I		I	1000	I 800
	I		I		I
	I		I		I

	I		I		I		I
WSe	I	Chlor	I	0	I	1000	I 3
2	I		I		I		I
	I	200 Torr	I	950	I	950	I 3
	I		I		I		I
	I		I	950	I	930	I 5
	I		I		I		I
	I		I		I		I

	I		I		I		I
WTe	I	Brom	I	0	I	850	I 2
2	I		I		I		I
	I	100 mg	I	850	I	850	I 1
	I		I		I		I
	I		I	850	I	800	I 5
	I		I		I		I
	I		I	700	I	850	I 3
	I		I		I		I
	I		I	850	I	800	I 10
	I		I		I		I
	I		I		I		I

A.8 Ergebnisse

Nach Ablauf des für die Substanz vorgesehenen Temperaturprogrammes wurde die entsprechende Ampulle aus dem Ofen herausgenommen. Das spitze Ende der Ampulle wurde mit einem nassen Lappen abgeschreckt.

Mit diesem Abkühlen sollte erreicht werden, daß das Transportgas und andere sich im Gasraum befindende Substanzen sich nicht auf den Kristallen niederschlagen, sondern am leeren Ende der Ampulle kondensieren.

Es ist bekannt, daß die Kristalle der Chalkogenide in der Regel mit einer Chalkogendeckschicht überzogen sind. Dieses überschüssige Chalkogen wird meist anschließend im Vakuum von den

Kristallen abdestilliert. Unsere Methode des Abschreckens sollte die Bildung dieser Chalkogendeckschicht verhindern.

Wir versuchten, die vermutete Deckschicht mit Mikrosondenaufnahmen nachzuweisen. Es wurden dazu mehrere Einkristalle verschiedener Substanzen untersucht. Zuerst wurden die Kristalle, wie sie nach der Kristallzucht erhalten wurden, aufgenommen. Anschließend wurde die Oberfläche vorsichtig abgeschliffen, und es wurden erneut Aufnahmen gemacht. Durch die relativ große Eindringtiefe des Probestrahls konnten jedoch keine abschließenden Aussagen gemacht werden. Die Intensitätsverhältnisse zwischen dem Metallpeak und dem Chalokogenidpeak lagen zwar bei den abgeschliffenen Kristallen entsprechend anders, aber diese Abweichungen waren nicht signifikant.

Nach diesem Abkühlungsprozess wurde die gesamte Ampulle in Augenschein genommen. Am runden Ende hatte sich meist ein größe-

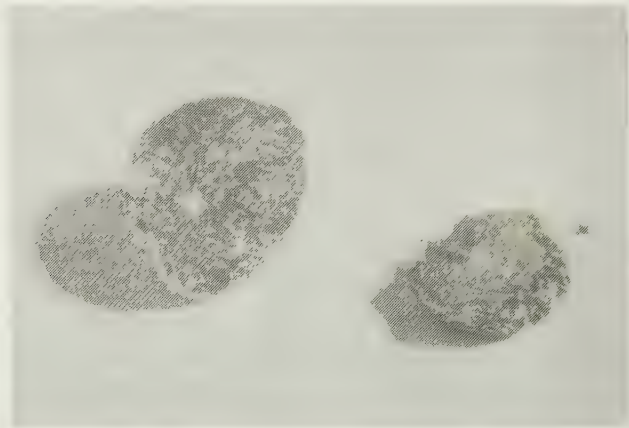


Abb. A 3: Diese Abbildung zeigt ein Photo des nach einer Kristallzucht erhaltenen Substanzklotzes. Am rechten Block sind deutlich einige kleinere Einkristalle zu erkennen.

rer Substanzklotz gebildet, aus dem einzelne Einkristalle herausragten. In einigen seltenen Fällen z. B. bei den Seleniden und beim Wolframtellurid wurden auch in der Ampullenmitte Einkristalle gefunden.

Waren in dem oben beschriebenen Klotz Einkristalle zu erkennen, wurde die Ampulle geöffnet. War dies nicht der Fall, wurde die Ampulle wieder zurück in den Ofen gelegt und das Temperaturprogramm modifiziert.

Der nach dem Öffnen erhaltene Substanzblock wurde dann vorsichtig unter einem Stereomikroskop mit einer Rasierklinge zerschnitten.

Alle so behandelten Verbindungen zeigten dem Aussehen nach die bekannte Schichtgitterstruktur und waren dementsprechend weich. Für die eigentliche Elektrodenpräparation wurden die Oberflächen in der von Kautek /40/ beschriebenen Weise mit Tesafilm von störenden Partikeln gereinigt.

Bei jeder Probe der Selenide konnten mehrere Kristalle der Mindestgröße 5 mm x 10 mm erhalten werden. Einige wenige Kristalle erreichten sogar eine Oberflächengröße von über 1 cm². Bei den Sulfiden und Molybdäntellurid war die durchschnittliche Kristallgröße etwas kleiner, sie betrug hier etwa 3 mm x 5 mm.

Die Dicke der eigentlichen Einkristalle lag in der Regel unterhalb von 1 mm.

Aus jeder Kristallzucht wurden einige Kristalle sofort als Elektroden montiert. Elektrochemische Strom-Spannungskurven sollten Aufschluß über das Halbleiterverhalten geben. Vergleiche der Dunkel- und auch der Photoströme sollten Aussagen über die Qualität der exemplarisch ausgesuchten Kristalle geben.

Für eine Verifizierung der Kristallstruktur wurden von jeder Probe Guinieraufnahmen gemacht (s. Kap. Guinieraufnahmen).

In den Ampullen zeigten sich nicht nur die zu erwartenden Schichtgitterkristalle sondern auch Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte zeigten eine sehr unterschiedliche Form, Farbe und Konsistenz.

Speziell bei den Kristallzüchtungen mit Wolframverbindungen zeigten sich am spitzen Ende der Ampulle, d. h. am heißeren En-

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen konnte nicht genau geklärt werden. Mikrosondenuntersuchungen zeigten jedoch, daß von den nachweisbaren Elementen nur Wolfram vorhanden war. Die Chalkogenide mit Ausnahme des Sauerstoffes und des Transportgases konnten somit ausgeschlossen werden.

Auf den Ampullenwänden, im besonderen an den Stellen, die stark abgekühlt worden waren, zeigten sich farbige Verbindungen. Dies dürften Halogenverbindungen der Chalkogenide oder des Molybdäns bzw. des Wolframs sein.

A.9 Kritische Anmerkungen

Ein Problem der Kristallzucht besteht in der großen Abhängigkeit von experimentellen Parametern. Eine große Anzahl dieser Parameter sind sehr schwer in den Griff zu bekommen. Erfolge bei der Kristallzucht beruhen daher oft auf Zufall oder auf eine durch Erfahrung eingeübte gleiche Vorbereitung der Ampullen. Man kann sich leicht vorstellen, daß es noch weitere Parameter gibt, die nicht so offensichtlich sind und genau kontrolliert werden können. Im folgenden sollen eine Reihe dieser Einflüsse diskutiert werden.

Einen Einfluß hat die Herstellung der Ampulle. Dadurch wird z. B. die Rauigkeit der inneren Oberfläche bestimmt. Dies hat Auswirkungen auf die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Anzahl der Keimbildungszentren. Es wäre deshalb wünschenswert, wenn man eine definierte Rauigkeit der Quarzampullen mit einfachen Mitteln herstellen könnte.

Das größte Problem dürfte aber die Druckbestimmung im Inneren der Ampulle bei den eingestellten Temperaturen bedeuten. In der Literatur beschreiben Schaefer et al. /42/, daß die Transportrichtung bei bestimmten Systemen vom Druck abhängig sein kann. Das heißt also, daß die Einstellung des richtigen Druckes in der Ampulle über Erfolg und Mißerfolg entscheiden kann. Die wichtigste Komponente des Gesamtdruckes ist das Transportgas. Zum Beispiel Nitche et al. und Schaefer et al. /43,18,44/ haben sich damit beschäftigt. Der Druckanteil durch das Transportgas

in der Ampulle über Erfolg und Mißerfolg entscheiden kann. Die wichtigste Komponente des Gesamtdruckes ist das Transportgas. Zum Beispiel Nitsche et al. und Schaefer et al. /42.18.43/ haben sich damit beschäftigt. Der Druckanteil durch das Transportgas läßt sich jedoch leicht durch die zugegebene Menge bestimmen und durch das ideale Gasgesetz auch bei höheren Temperaturen berechnen.

Weitere Gasmengen dürfte der Wassergehalt der eingesetzten Substanzen liefern. Weiter oben wurde bereits der Wasserfilm, der den Ampullen anhaftet, erwähnt.

Nach Nitsche /42/ kann man die eigentliche Kristallzucht in 4 Phasen unterteilen. Als erstes müssen die Kristallbausteine mobilisiert, d.h. in die Gasphase überführt werden. Folgende Reaktionsgleichung kann für die Chalkogenide allgemein formuliert werden:



Hierbei bedeutet der Index f, daß es sich um einen Festkörper handelt, und der Index g bedeutet, daß diese Substanzen sich in der Gasphase befinden. Berücksichtigt man den Sauerstoff beim Transport, so ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Aus der Gasphase kann jetzt wieder ein Festkörper entstehen, wenn eine Übersättigung der Gasphase eingetreten ist. Durch Einstellung einer bestimmten Temperatur kann dies in einem geschlossenen Raum leicht geschehen.

In der dritten Phase müssen Keime gebildet werden. Diese Keime entstehen aus lokalen Dichteschwankungen.

In der vierten Phase können jetzt die gebildeten Keime auswachsen.

Die Einstellung der Übersättigung bzw. die Aufrechterhaltung einer bestimmten Übersättigung stellt wohl das größte Problem der Kristallzucht dar. Es ist jedoch für die Transportreaktion

der wichtigste Parameter. Die Übersättigung muß so groß sein, daß sich Keime jenseits der kritischen Größe bilden können. Kleinere Keime lösen sich wieder auf. Sind ausreichend Keime gebildet worden, muß die Temperatur im folgenden so eingestellt werden, daß jetzt keine weiteren Keime gebildet werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit soll jedoch noch so groß sein, daß die gebildeten Keime schnell genug auswachsen. Dieser metastabile Bereich im Zustandsdiagramm wird Ostwald-Miers-Bereich genannt. Die Breite dieses Bereiches schwankt sehr von System zu System. Er ist leider nur experimentell zu bestimmen und stellt somit die größten Anforderungen an das Experiment.

Nitsche beschreibt weiter, daß durch thermodynamische Überlegungen entschieden werden kann, ob ein System überhaupt transportfähig ist.

Eine weitere Problematik ergibt sich durch die Gasdynamik. Der bestimmende Faktor ist bei kleineren Drucken die Diffusion, bei höheren Drucken die Konvektion. Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Ampullendurchmessers kann hier ein Einfluß ausgeübt werden. Sogar ein Schrägstellen des Ofens kann Erfolge bringen.

Mit diesem Problemkreis haben sich einige Autoren an speziellen Beispielen beschäftigt. Es wurde dabei der Transport von Metallen (Eisen und Nickel) /44/ bzw. von Kupfer und dessen Oxid /45/, als auch der Transport von Halbleitern am technisch interessanten Silizium /41,44/ untersucht. Allgemein gültige Aussagen können jedoch wohl nicht gemacht werden, so daß jedes System gesondert untersucht werden muß.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem ist, daß man in der Regel nicht in den Ofen hineinschauen kann. Man ist hier besonders bei der Bestimmung der Zeitintervalle auf Erfahrungen und Vermutungen angewiesen.

Trotz all dieser Probleme können oft erstaunliche Zuchterfolge verzeichnet werden. Leider sind diese nicht für einen speziellen Fall reproduzierbar. Hierin dürfte auch noch ein Problem für die Verwendung der Schichtgitterhalbleiter als technisch brauchbare Halbleiter für die Sonnenenergiewandlung bestehen. Andere Halbleiter, die sich unter technisch leichter zu kontrollieren-

den Bedingungen ziehen lassen, dürften dadurch immer preislich im Vorteil sein.

Gut zu kontrollieren ist zum Beispiel die Kristallzucht aus der Schmelze. In Tabellenwerken werden manchmal Schmelzpunkte für die Chalkogenide des Molybdäns und des Wolframs angegeben. Es sind aber vielmehr Zersetzungspunkte der Substanzen. Stabil sind diese Substanzen bei Temperaturen über 1000 °C nur in einer inerten Argongasatmosphäre.

B.0 Korrosion

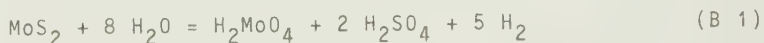
B.1 Einleitung

Tributsch hatte die Schichtgitterhalbleiter als geeignete Verbindungen für die Sonnenenergieumwandlung vorgeschlagen /46,47,48, 49,50/. Bandstrukturberechnungen /51,52,40/ wiesen auf eine Bandlücke hin, die auf einen d-d Übergang des Molybdäns zurückzuführen ist. Dadurch sollte nur eine geringe Lockerung der Metall-Chalkogenid-Bindung zu erwarten sein. Diese Substanzklasse sollte eine große Stabilität gegenüber der Korrosion besitzen.

Es wurde jedoch bald klar, daß dies nicht ohne Einschränkungen richtig ist. Neuere Untersuchungen von Kautek /53/ haben besonders auf den Einfluß des Wassers auf die Korrosion hingewiesen. Als erster und auch gleichzeitig als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die oxidative Chemisorption des Wassers auf der Schichtgitteroberfläche erkannt worden.

Für die gesamte Reaktion der Korrosion mit allen Produkten werden einige Reaktionsgleichungen diskutiert.

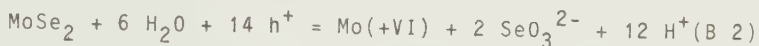
Gerischer /54/ gibt für die Korrosion folgende Gleichung an:



Mit Hilfe einiger anderer Gleichungen berechnete Gerischer die thermodynamischen Zersetzungspotentiale für eine Reaktion mit Löchern bzw. Elektronen. Interessanterweise erhält Gerischer als Ergebnis, daß die Schichtgitterkristalle thermodynamisch instabil sind.

Es ist nicht eindeutig klar, ob die erzeugten Löcher genug Energie haben, um Wasser direkt oxidieren zu können. Jedoch ist der Einfluß des Wassers für die Korrosion offensichtlich. Stark adsorbierte Ionen können die Korrosion energetisch möglich machen. Dies kann z. B. eine an den Chalkogeniden stark gebundene OH-Gruppe sein. Diese Verbindung ist thermodynamisch instabil und reagiert schnell weiter.

Tributsch et al. /55,56/ formulierten die Korrosion von MoSe_2 in einem Citrat/HCL-Puffer bzw. für schwefelsaure als auch neutrale KCL-Lösungen folgendermaßen:



Diese Reaktionsgleichung konnte durch eine Bestimmung des Molybdän- und des Selengehaltes eines Elektrolyten nach einer Langzeitmessung verifiziert werden.

Kautek /40/ erhält dieselbe Reaktionsgleichung auf Grund von Überlegungen der Reaktivität des Wassers.

Einige Experimente ergaben den Verdacht, daß jedoch nicht nur die Bildung des OH -Radikals aus dem Wasser allein Einfluß auf die Korrosion hat. Als mögliche Reaktionspartner, die ebenfalls Chalkogenidatome erfolgreich angreifen könnten, kommen auch Halogenidionen in Frage.

Aus diesem Grund haben wir versucht, die Korrosion quantitativ zu erfassen.

B.2 Auswahl der Nachweismethode

In Kapitel A (Kristallzucht) wurde beschrieben, daß MoSe_2 -Einkristalle in größeren Mengen hergestellt werden konnten. Es empfahl sich daher, die Korrosion dieser Substanz zu untersuchen. Da die Schichtgitterhalbleiter alle ähnliches elektrochemisches Verhalten zeigen, kann man MoSe_2 als Modells substanz ansehen und dementsprechend die Korrosion untersuchen.

Für den Nachweis von Selen in der Lösung, d.h. im Elektrolyten, standen mehrere Methoden zur Verfügung. Selen hat jedoch den Nachteil, daß es in mehreren Oxidationsstufen in wäßrigen Lösungen stabil ist. Bevorzugt sind die Oxidationsstufen (+IV) und (+VI).

Fast alle Nachweismethoden ergeben nur mit Selen (+IV) eine Reaktion. Selen (+VI) müßte demnach gesondert nachgewiesen wer-

den.

Eine Gesamtbestimmung an Selen kann durchgeführt werden, indem die Gesamtmenge von vier- und sechswertigem Selen mit Hydrazinsulfat zu elementarem Selen reduziert wird. Dieses elementare Selen kann dann mit Salpetersäure wieder gelöst werden. Es geht als vierwertiges Selenit in Lösung und kann dann entsprechend nachgewiesen werden.

Bequemer sind dagegen die Nachweismethoden des Molybdäns. In wäßriger Lösung sind wohl auch die Stufen (+IV) und (+VI) bekannt. Die Chemie des Molybdäns, gerade in wäßriger Lösung, ist zwar recht kompliziert durch die Bildung von Heteropolysäuren oder Oxiden verschiedener Hydratisationsstufen. Jedoch ist die sechswertige Stufe die stabilste.

Das Molybdän (+V) wird in wäßriger Lösung zu Molybdän (+IV) und Molybdän (+VI) dissoziieren, wobei das vierwertige Molybdän in saurer Lösung leicht oxidiert werden kann.

Zwischenstufen, in denen Molybdän formal in einer gebrochenen Oxidationszahl auftritt, sind bekannt. Sie sind jedoch durch ihre starke blaue Färbigkeit leicht zu erkennen und als solche zu identifizieren.

B.2.1 Methoden des Molybdännachweises

Die Korrosion sollte im Dunkeln und unter Belichtung der Elektrode untersucht werden. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen für die Nachweismethode. Die Dunkelströme von MoSe_2 -Elektroden liegen bei nicht unmäßig starker anodischer Polarisierung (z.B. 1400 mV/SCE) im Bereich von 10^{-4} A. Nach einer Laufzeit von 1000 sec sind eine Ladung $Q = 100$ mAs geflossen. Berechnet wird die korrodierte Menge Molybdän nach folgender Formel:

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (\text{B } 3)$$

Mit den Werten $M = 100 \text{ g/Mol}$, $F = 96\,000 \text{ As/Mol}$ und $z = 10$ ergibt sich ungefähr eine Menge von $m = 10^{-5} \text{ g}$. Wir befinden uns damit im Bereich der Spurenanalyse.

Da das Molybdän durch eine elektrochemische Reaktion entsteht, bieten sich natürlich elektrochemische Nachweismethoden an.

Jedoch schlugen Versuche der kathodischen Abscheidung von Molybdän auf einer amalgamierten Platinelektrode mit anschließender anodischer Auflösung ("anodic stripping") fehl. Ebenso ergab die Polarographie keine brauchbaren Ergebnisse. Als eine einfache und schnelle Nachweismethode erwies sich jedoch die Photometrie. Sie vereint, was das Element Molybdän betrifft, alle Vorteile auf sich. Sie hat für die Spurenanalyse die größte Empfindlichkeit und eine günstige Grenzkonzentration /57/.

B.2.2 Photometrie des Molybdäns

Es gibt mehrere Methoden, um Molybdän photometrisch zu bestimmen /57,58/. Der empfindlichste Nachweis beruht auf einer Reaktion des Molybdäns mit 3,4 Toluoldithiol.

Molybdän ergibt mit Dithiol (3,4-Toluoldithiol) einen in Wasser schwerlöslichen Komplex.

In schwefelsaurer Lösung ist die Komplexbildungsreaktion nach etwa 15 min bei Zimmertemperatur abgeschlossen.

Die Komplexbildung verläuft nahezu quantitativ. Der entstandene grüne Komplex kann mit einem organischen Lösungsmittel (Chloroform ; CHCl_3) ausgeschüttelt werden.

Anschließend wird gegen das Lösungsmittel bei 680 nm photometriert. Im Bereich von 10^{-8} g/l bis 10^{-6} g/l gilt eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Mit Hilfe dieser Nachweismethode sollte es auch gelingen, den Molybdängehalt organischer Elektrolyte zu untersuchen. Hierbei

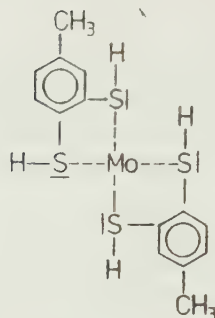


Abb. B 1: Strukturformel des 3,4-Toluoldithiol mit Andeutung der komplexbildenden Liganden.

ergaben sich einige Probleme, denn die benutzten Lösungsmittel (DMSO, Dimethylsulfoxid; DMF, N-N-Dimethylformamid; MeOH, Methanol) sind sowohl mit Wasser als auch mit Chloroform mischbar.

Jedoch konnte der Molybdän-Dithiol-Komplex, nach einer Zugabe von Wasser, vollständig ausgeschüttelt werden. Der nicht wäßrige Elektrolyt wurde nur teilweise mit extrahiert. Es mußte daher für jeden Elektrolyt eine Eichkurve für die photometrische Bestimmung aufgenommen werden.

In Dimethylformamid ließ sich der Komplex dem Augenschein nach ausschütteln. Bei der Aufnahme der Eichkurve ergaben sich jedoch keine reproduzierbaren Werte. Eine Aufstellung einer Eichgeraden war somit nicht möglich.

Eine quantitative Bestimmung des Molybdäns in Acetonitril konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Als Eichlösungen wurden Lösungen von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ in den entsprechenden Lösungsmitteln verwendet. In Wasser als auch in DMF, DMSO und MeOH gab es keine Probleme mit der Löslichkeit. Es wurden Lösungen mit etwa 1 mg/ml Molybdän hergestellt.

In Acetonitril erwies sich die Eichsubstanz als nahezu unlöslich. Eine Rückwägung einer konzentrierten Lösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Acetonitril ergab eine maximale Löslichkeit von kleiner als 50 µg/ml bzw. 5 mg/l. Dies sind etw

4×10^{-6} mol/l Eichsubstanz $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$

Eine andere, eventuell besser lösliche Substanz stand nicht zur Verfügung. Die Auswahl an Substanzen ist ohnehin sehr gering, denn Molybdän sollte in der Wertigkeit (+VI) in Lösung gehen. Ebenso wird eine Stabilität dieser Wertigkeitsstufe verlangt. Diese Bedingungen werden nur von Molybdationen erfüllt. Eine erhöhte Löslichkeit mit anderen Anionen erscheint mir nicht sicher.

Ein Grund für die große Stabilität von Molybdänselenid-Elektroden in Acetonitril kann die geringe Löslichkeit von Molybdänverbindungen in diesem Lösungsmittel sein. Eine Bildung von unlös-

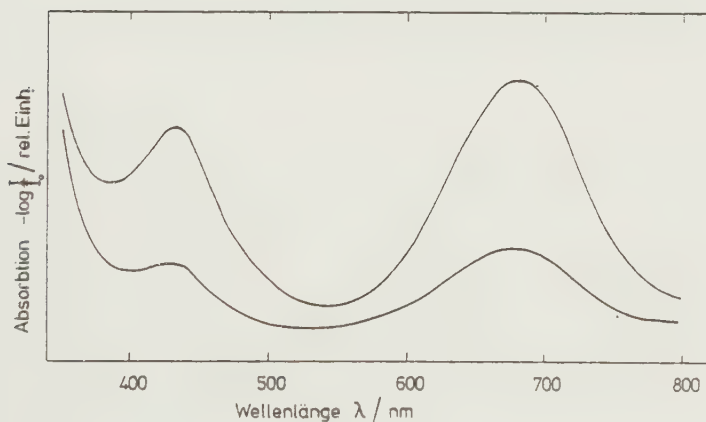


Abb. B 2: Transmissionsspektrum des Molybdän-3,4 Toluoldithiolkomplexes in Chloroform. Man erkennt deutlich das Absorptionsmaximum bei 680 nm. Die drei Kurven repräsentieren die Absorptionsspektren bei drei verschiedenen Molybdänkonzentrationen.

lichen Verbindungen auf der Oberfläche, wie es Kautek /59/ mit der Bildung von Wolframoxiden auf Wolframselenid in wäßrigen Lösungen zeigen konnte, erscheint hier ebenfalls möglich. Durch diesen Vorgang der Bildung von unlöslichen Substanzen auf der Oberfläche der Elektrode überzieht sich die Elektrode mit einem vor der weiteren Korrosion schützenden Film.

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen in organischen Elektrolyten sind in der Interpretation recht problematisch. Durch einen wechselnden Gehalt an Wasser ergeben sich durch den Einfluß des Wassers auf die Korrosion kaum reproduzierbare Ergebnisse. Die Streuung ist erheblich größer, so daß keine eindeutige Tendenz abgelesen werden kann. Aus diesem Grund wird hier nicht weiter über diese Ergebnisse berichtet.

Die Photospektren wurden an einem Perkin Elmer 555 Photospektrometer aufgenommen.

B.3 Experimenteller Aufbau

Aus der oben mit der Gleichung (B 3) gemachten Schätzung geht hervor, daß kleine Mengen von Molybdän nachzuweisen sind. Dies erforderte, die elektrochemischen Reaktionen in einer möglichst kleinen Zelle durchzuführen. Dazu wurde die in Abb. B 3 dargestellte Zelle konstruiert.

Sie benötigt - um voll funktionsfähig zu sein - ein Minimalvolumen von etwa 6 ml. Unsere Experimente wurden aus folgenden Gründen mit einem Volumen von 10 ml durchgeführt.

Einige Experimente ließen die Vermutung zu, daß Chloride bzw. Fluoride die Korrosion beeinflussen. Deshalb mußte ein direktes Eintauchen der Bezugselektrode (Kalomelelektrode) in den Elektrolyten verhindert werden. Es wird so eine Diffusion von Chlorid aus der Bezugselektrode in den Elektrolyten unterbunden.

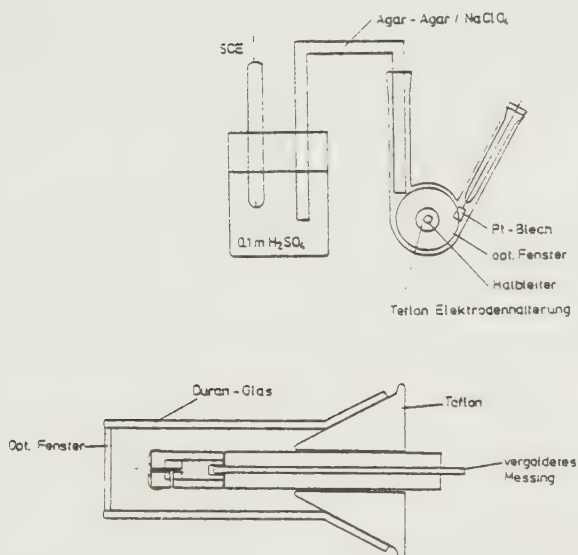


Abb. B 3: Darstellung der elektrochemischen Meßzelle. Die Abbildung zeigt eine Frontansicht und eine Seitenansicht der Zelle.

Bei Messungen in organischen Elektrolyten wurde so auch ein Eindringen von Wasser verhindert. Der Kontakt zwischen Elektrolyt und Bezugselektrode wurde über eine Agar-Agar Salzbrücke hergestellt. Als Leitsalz der Salzbrücke diente Natriumperchlorat (NaClO₄).

Zu Beginn jeder Messung wurde Elektrolyt in den an der Spitze zu einer Kapillare ausgezogenen Heber gesaugt. Im Laufe der Messung lief der Elektrolyt zurück. Deshalb durfte nicht nur die kleinstmögliche Menge hochgesaugt werden, sondern es mußte auch eine Reserve gebildet werden.

Ein weiteres zusätzliches Volumen wurde für ein sicheres Eintauchen der Gegenelektrode benötigt, weil sich an ihr bei einigen Experimenten Wasserstoff entwickelte. Die durch diese Wasser-

stoffentwicklung gebildeten Gasblasen hafteten-bis sie eine gewisse Größe erreicht hatten-an der Gegenelektrode, denn der Elektrolyt wurde weder durch Rührung noch durch Spülen mit Stickstoff bewegt.

Die Kristalle waren in den üblichen Halterungen montiert /53/.

Als Lichtquelle diente eine Wolframdraht-Halogenlampe der Fa. Spindler & Hoyer. Die Lichtintensität konnte durch Graufilter verschiedener Transmissionsgrade reduziert werden.

B.4 Ergebnisse in wäßriger Lösung

In Abb. B 4 ist die im Elektrolyten nachgewiesene Menge Molybdän gegen die durch die Zelle geflossene Ladungsmenge aufgetragen. Alle Experimente wurden in 0,1 m Schwefelsäure durchgeführt. Zusätzlich wurden Chlorid- und Fluoridsalze unterschiedlicher Konzentrationen hinzugefügt. Die Konzentrationen betragen entweder 0,1 m oder 10^{-3} m Halogenid.

Mit der Lichtintensität wurde ein weiterer Parameter geändert.

Man sieht, daß durch die Punktmenge zwei verschiedene Geraden gelegt werden können.

Die Gerade mit der geringeren Steigung ist der Messung im Dunkeln zuzuordnen. Nach Gleichung B 3 kann man die Anzahl z der Elektronen, die pro mol Molybdän verbraucht werden, berechnen. Für die Messungen ohne Belichtung ergibt sich $z = 18$.

Dies läßt sich folgendermaßen erklären:

Im Ausgangszustand hat Molybdän die Oxidationsstufe +IV und Selen die Oxidationsstufe -II. Nimmt man an, was durch die Vorüberlegungen bestätigt wurde, daß Molybdän mit der Oxidationsstufe +VI in Lösung geht, ergibt sich für Selen die Wertig-

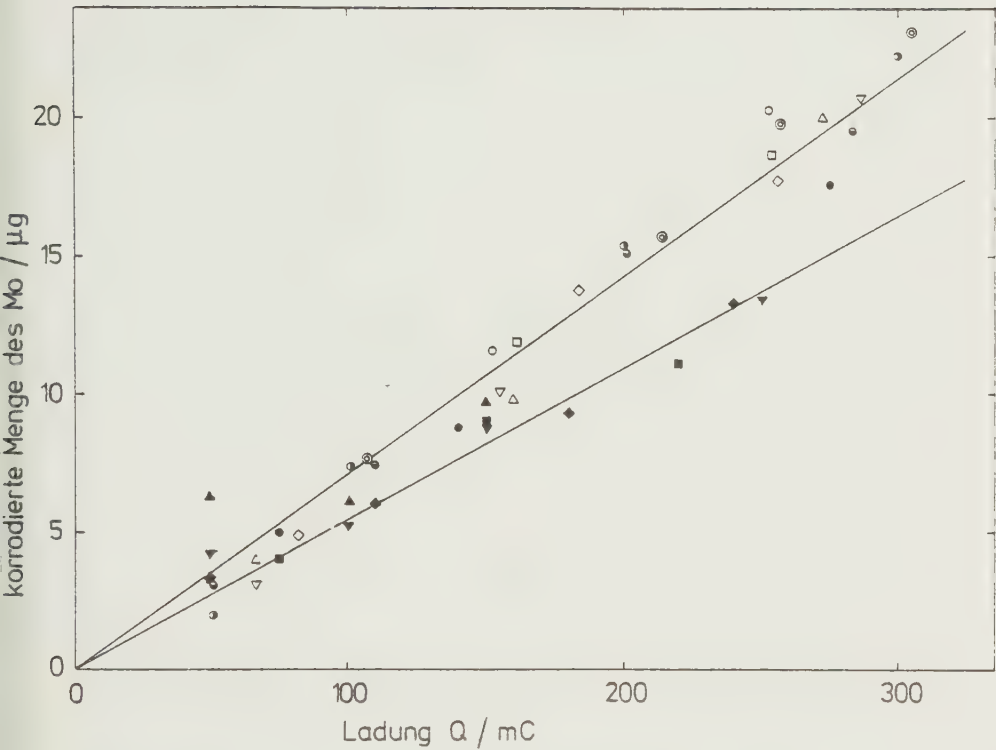


Abb. B 4: Menge des korrodierten Molybdäns ist gegen die Ladung aufgetragen

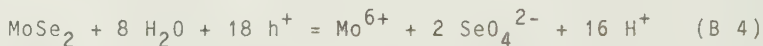
Ausgefüllte Symbole bedeuten Messungen im Dunkeln, leere Symbole bezeichnen Messungen bei voller Lichtintensität, und halbausgefüllte bezeichnen Messungen bei reduzierter Lichtintensität; Kreise: $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$; Quadrate: $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4, 10^{-3} \text{ m Cl}^-$; Rauten: $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4, 0,1 \text{ m Cl}^-$; Dreieck Spitze oben: $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4, 10^{-3} \text{ m F}^-$; Dreieck Spitze unten: $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4, 0,1 \text{ m F}^-$; Elektrodenpotential im Dunkeln: 1400 mV/SCE , bei Belichtung: 1100 mV/SCE , bei Belichtung: 1400 mV/SCE doppelte Symbole.

keit +VI.

Die Bildung von Selenat erscheint durchaus plausibel. Das Redoxpotential der Selenit/Selenat Oxidation liegt in saurer Lösung bei 1,115 V /60/.

Die genaue Verbindung des Molybdäns läßt sich nicht bestimmen. Es sind leicht die Bildungen von verschiedenen Oxidhydraten möglich.

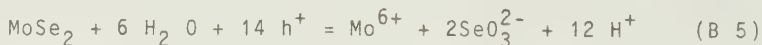
Die Korrosionsreaktion muß man im Dunkeln wie folgt beschreiben:



Es zeigt sich auch, daß die in der Lösung anwesenden Halogenidionen die Korrosion nicht beeinflussen.

Berechnet man für die unter Belichtung korrodierte Elektrode die Anzahl der umgesetzten Elektronen, so ergibt sich eine Zahl $z = 14$. Dies bedeutet, daß bei der Annahme einer Wertigkeit +VI von Molybdän in der Lösung Selen nur bis zur Wertigkeit +IV, also zum Selenit oxidiert wird.

Es kann hier also folgende Reaktionsgleichung für die Korrosion unter Belichtung angegeben werden:



Bemerkenswert ist auch hier die Übereinstimmung der Werte bei Anwesenheit von Halogenidionen. Die Halogenidionen haben offensichtlich keinen Einfluß auf die Korrosionsrate.

Ebenso hat die Variation der Lichtintensität über den experimentell gemachten Bereich für die Korrosion keine Bedeutung.

Thermodynamisch ist dieser Befund der Korrosion nicht zu verstehen. Unter Belichtung sollte die Oxidation des Selenit zum Selenat weiterhin möglich sein. Der Unterschied muß also in der Kinetik begründet sein. Selbst bei kleinster Lichtintensität waren die beobachteten Ströme mindestens um den Faktor 10 größer als ohne Belichtung. Der eigentliche Unterschied dürfte in der Er-

zeugung der Löcher liegen.

Im Dunkeln können auf Grund der hohen Feldstärke Elektronen aus Oberflächenzuständen in das Leitungsband tunneln. Aus dem Valenzband werden die Elektronen nachgeliefert. Die so im Valenzband entstandenen Löcher können jetzt die Korrosion initiieren. Dieser Prozess wird also verstärkt an Kanten, Versetzungen oder Störstellen der Oberfläche starten.

Bei Belichtung wird der Großteil der Löcher nicht mehr in der Nähe der Oberfläche erzeugt sondern im Inneren des Halbleiters. Durch das angelegte hohe Potential ist die Diffusion der Löcher zur Oberfläche der entscheidende Faktor.

Diese beiden unterschiedlichen Mechanismen zur Erzeugung der Löcher dürften auch den unterschiedlichen Mechanismus der Korrosion als Ursache haben.

B.5 Beobachtung der Korrosion

Bisher konnte die Frage, an welcher Stelle der Oberfläche die Schichtgitterkristalle korrodieren, nicht eindeutig geklärt werden.

Kautek /59/ zeigte, daß unter Belichtung die Kanten unscharf werden und durch den Materialverlust ihre Lage ändern. Die Korrosion wird vermutlich an den Kanten zuerst beginnen und von dort aus sich weiter verbreiten. Eine weitere Möglichkeit stellt der Einsatz der Korrosion an Kristallversetzungen dar. Es ergeben sich die dargestellten Korrosionskrater.

Diese Ergebnisse wurden mit Elektroden erhalten, deren ganze Fläche belichtet wurde. Will man jedoch entscheiden, ob die Korrosion tatsächlich an den Kanten startet, so müßte man darüber Aussagen erhalten, wenn man die van-der-Waals-Fläche in der Nähe einer Kante belichtet. In diesem Fall sollte die Korrosion zuerst an der Kante starten und dann in den belichteten Teil der Elektrode hineinwachsen.

Als Lichtquelle für solche Aufnahmen empfahl sich ein Laser. Es

wurde ein Helium-Neon-Laser verwendet, dessen Streustrahlung mit Blenden so weit wie möglich abgeschirmt wurde. Der Strahl wurde anschließend mit einer Linse noch auf die Elektrodenoberfläche fokussiert.

Da eindeutige Ergebnisse nur zu erwarten sind, wenn man die Elektrode in bestimmten Zeiträumen beobachtet und anschließend der Laserstrahl wieder dieselbe Stelle der Elektrode trifft, wurde ein Aufbau gewählt, bei dem die ganze Zelle unter einem Mikroskop aufgebaut war.

Abb. B 5 zeigt eine schematische Ansicht des experimentellen Aufbaus.

Die Zelle war mit dem optischen Fenster nach oben auf dem Objektisch des Mikroskops befestigt. Mit einem ebenfalls auf dem Tisch befestigten Spiegel konnte der Laserstrahl auf einen be-

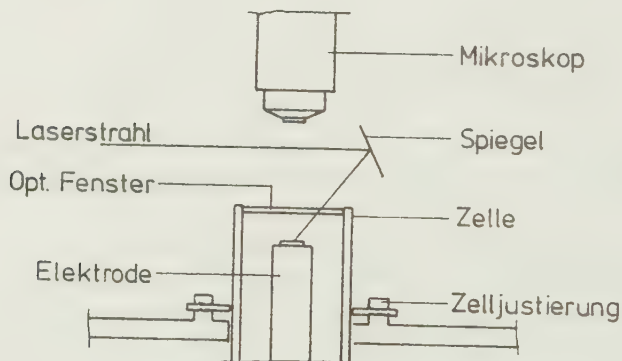


Abb. B 5: zeigt schematisch den experimentellen Aufbau, der benutzt wurde für eine punktförmige Belichtung der Elektrode in einer Zelle mit einem Laserstrahl. Durch die Befestigung unter einem Mikroskop konnten direkt Aufnahmen in situ gemacht werden.

stimmten Punkt der Elektrode justiert werden. Da mit dem Objektisch sehr präzise Bewegungen möglich sind, konnte er zur Beobachtung hochgefahren werden und so Aufnahmen durch das Zellfenster und den Elektrolyten gemacht werden. Anschließend wurde der Tisch wieder in seine Ausgangsposition zurückgebracht und die Belichtung fortgesetzt.

Als ein großer Nachteil erwies es sich, daß der Laserstrahl nicht senkrecht auf die Elektrodenfläche gerichtet werden konnte. Kleinste Höhenveränderungen z.B. durch die Elektrodenhalterungen wirkten sich drastisch aus.

Die folgenden drei Fotos zeigen Aufnahmen einer MoSe_2 Elektrode. Die erste Aufnahme zeigt die frisch präparierte Elektrode vor der Belichtung durch den Elektrolyten hindurch aufgenommen.

Das belichtete Gebiet liegt rechts oberhalb der beiden anderen Aufnahmen. Die Aufnahmen entstanden nach 5 s bzw. 100 s Belichtung durch den Laserstrahl. Man sieht jedoch deutlich, daß an einer für das Mikroskop glatten Stelle ein Loch entsteht und wächst. Dieses Loch wurde durch eine kurzzeitige Belichtung der ganzen Elektrode mit weißem Licht erzeugt. Anschließend befand es sich am Rand des Laserspots. Auf dem nächsten Foto ist zu erkennen, daß dieses Loch zwar weiterhin wächst, jedoch im Vergleich zu den direkt am Rand gelegenen sehr langsam.

Durch die oben beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten ist dieser Befund nicht eindeutig zu interpretieren. Eine weitere Beleuchtung durch Streulicht ist nicht auszuschließen.

Um diese mechanischen Probleme zu eliminieren, wurde der Aufbau modifiziert.

Die Zelle wurde dazu gut mechanisch befestigt und die Elektrode mit einem Laserstrahl eine Zeit lang ohne Unterbrechung beleuchtet.

Durch einen Vergleich der Aufnahmen derselben Elektrodenfläche vor und nach der Belichtung kann auf den Einfluß des Laserstrahles geschlossen werden.

Es ergibt sich bei dieser Art der Belichtung das Problem der Wärmeableitung, da der konzentrierte Laserstrahl eine relativ hohe Lichtintensität aufweist und die Elektrode aufheizt.

Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen einem wäßrigen Elektrolyten und Aceonitril. Bei Verwendung von Acetonitril zeigte sich die Oberfläche kaum verändert. Im wäßrigen Elektrolyten entstanden große Löcher, an denen man die belichtete Fläche ablesen kann.

Dieser drastische Effekt läßt sich nicht nur durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Lösungen erklären.

Erstaunlicherweise sind die Ränder nicht weit in die Elektrodenoberfläche verschoben, sondern sind klar zu erkennen. Die durch die starke Lichtintensität des Lasers erzeugten Ladungsträger können sich nicht weit auf oder nahe der Elektrodenoberfläche bewegen, so daß die Korrosion nur an der belichteten Stelle eintreten kann. Die an der Oberfläche in ausreichender Anzahl vorhandenen submikroskopischen Versetzungen dienen als Ausgangspunkte für die Korrosion.

B.6 Zusammenfassung

Die Experimente stützen die These, daß die Korrosion nur an Kanten oder Versetzungen der Schichtgitterkristalle beginnt. Als entscheidender und geschwindigkeitsbestimmender Schritt erweist sich die Erzeugung von chemisorbierten OH-Radikalen durch energiereiche Löcher. In organischen Lösungsmitteln zeigen die Schichtgitterkristalle eine wesentlich größere Stabilität. Dies beruht einerseits auf dem Fehlen des Wassers; andererseits sind die Molybdänverbindungen in den organischen Lösungsmitteln nicht besonders gut löslich. Aus diesem Grund kann sich die Elektrode mit einer Deckschicht aus Molybdänverbindungen überziehen. Dies kann die Kristalle vor einer Korrosion schützen. Ein Ladungstransfer ist weiterhin möglich, wenn die Schicht dünn genug ist. Es können somit zur Oxidation der Redoxsysteme keine Konkurrenzreaktionen auftreten. Dies begrenzt den maximal möglichen Strom durch eine Elektrode.

Für die Korrosion in wäßrigen Lösungen muß man zwischen der

Auflösung im Dunkeln und unter Belichtung unterscheiden. Bei Belichtung kann das Selenid nur bis zum Selenit oxidiert werden. Im Dunkeln geht die Oxidation bis zum Selenat. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten dürfte in den verschiedenen Mechanismen zur Erzeugung der Löcher begründet liegen.



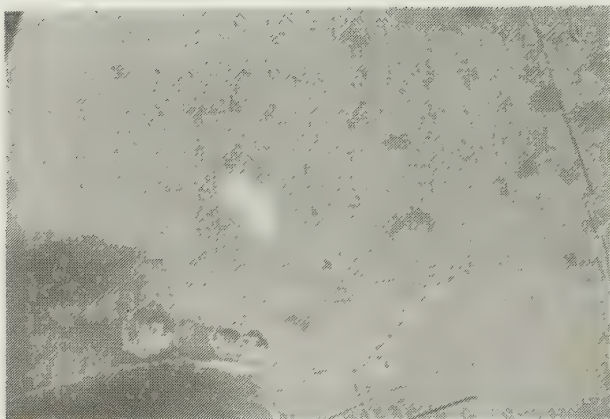


Abb. B 6: Die Abbildung zeigt drei Photos einer MoSe_2 -Elektrode nach verschiedenen Belichtungszeiten in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$.

C.0 Photostrommessungen

C.1 Experimentelles

In diesem Kapitel soll der elektrochemische Meßaufbau beschrieben werden. An dieser Anlage wurden alle Messungen, bis auf die Korrosionsmessungen (siehe Kapitel: Korrosion), durchgeführt.

C.1.1 Halbleitermaterialien

Die verwendeten Schichtgitterhalbleiter stammten sämtlich aus der eigenen Kristallzucht (siehe Kapitel: Kristallzucht).

Sie zeigten alle eine n-Leitfähigkeit. Eine Ausnahme bildete nur die Substanz Wolframselenid, bei der einige Kristalle sowohl einen n-, als auch einen p-Photoeffekt zeigten. Dies kann mehrere Ursachen haben. Im Kapitel Kristallzucht wurde bereits der Einfluß des Halogens auf die Leitfähigkeit und den Photoeffekt diskutiert. Bei allen verwendeten Kristallen war der n-Photoeffekt jeweils mindestens um den Faktor 5 größer als der p-Photoeffekt. Man kann also annehmen, daß auch diese Kristalle sich überwiegend als n-Leiter verhalten.

Einkristalle der Substanzen Cadmiumsulfid (CdS), Cadmiumselenid (CdSe) und Galliumphosphid (GaP) wurden mir freundlicherweise von Frau M. Lübke zur Verfügung gestellt.

Von Dr. Pettinger stammen Einkristalle von Zinkoxid (ZnO), und Dr. Decker überließ mir Einkristalle von Galliumarsenid (GaAs). Auch diese Substanzen waren alle n-leitend.

C.1.2. Elektrodenherstellung

Die Einkristalle wurden in der von Kautek /53/ beschriebenen Art und Weise kontaktiert und in Teflonhalterungen montiert. Auf eine Klebung mit Scotchcast wurde versucht, weitgehend zu verzichten, da sich dies als eine Schwachstelle erwies. Der verwendete Silberepoxyd-Kleber bot genug Festigkeit. Alle übrigen Teile wurden anschließend mit Siliconkautschuk (Elastosil E 41, Wacker Chemie) abgedeckt, so daß die zu untersuchende Elektrodenoberfläche freiblieb. Der Kautschuk erwies sich in wäßrigen Lösungen als völlig inert. In organischen Lösungsmitteln wurde er jedoch nach einiger Zeit von der Teflonhalterung losgelöst. Dadurch war es erforderlich, die Siliconkautschuk-Abdeckung von Zeit zu Zeit zu erneuern. Durch diese Erneuerung konnte keine konstante Oberflächengröße gewährleistet werden. Die Größenveränderung lag jedoch nur im Bereich von maximal 5 %, so daß sie für die Untersuchung unerheblich war.

C.1.3 Bestimmung der Oberfläche

Die Bestimmung der Oberflächengröße erfolgt photographisch. Die fertig montierten Elektroden wurden mit einer Kamera, die ein Balgengerät mit Macroobjektiv besaß, aufgenommen.

Als Größenvergleich diente ein Millimeterraster, das ebenfalls aufgenommen wurde. Anhand von Vergrößerungen konnte mit einem Planimeter bequem die Oberfläche bestimmt werden.

Hierbei wurde natürlich nur die geometrische Oberfläche bestimmt. Gerade die Schichtgitterhalbleiter zeigen jedoch oft erhebliche Stufen und Löcher. Bedingt durch diese Stufen- und Löcherbildung kann die geometrische Oberfläche aber erheblich von der wahren Oberfläche abweichen. Es zeigte sich, daß die Oberflächenstruktur während der Experimente erhalten blieb. Photographische Aufnahmen erwiesen, daß die Stufen auf der Oberflä-

che wandern. Man macht also bei der Stromdichtebestimmung lediglich einen systematischen Fehler.

C.1.4. Elektrolytlösungen

Alle Elektrolyte wurden mit Substanzen der Qualität p.a. der Firma Merck angesetzt. Für wäßrige Lösungen wurde dreifach destilliertes Wasser benutzt.

Organische Elektrolyte wurden mit einem Lösungsmittel der Qualität "uvasol" der Firma Merck hergestellt.

Es wurde darauf geachtet, daß die Molarität der Lösungen mindestens 0,1 Mol/l betrüg. Wurde ein Redoxsystem kleinerer Konzentration benutzt, wurde ein Leitsalz verwendet. Saure Elektrolyte wurden mit 0,1 m H_2SO_4 , alkalische mit 0,1 m NaOH hergestellt. Als Leitsalz diente Natriumsulfat (Na_2SO_4) bzw. Natriumperchlorat (NaClO_4). Natriumperchlorat wurde deshalb verwendet, weil Cer(III) mit Sulfat ein schwerlösliches Salz bildet.

Für Messungen der Elektrodenimpedanz wurde eine einmolare Lösung von NaClO_4 verwendet. Hierbei war eine besonders gute Leitfähigkeit wichtig, denn der Elektrolytwiderstand muß so klein wie möglich sein, um bei den Messungen vernachlässigt werden zu können.

C.1.5 Redoxsysteme

Folgende Redoxsysteme wurden für die Messungen verwendet.

1. Bromid / Brom
 2. Cer(III) / Cer(IV)
 3. Chlorid / Chlor
 4. Cu(I) / Cu(II)
- In einer Lösung von 1 m NH_4OH und 1 m NH_4Cl , als

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -Komplex.

5. $\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$
6. Jodid / Jod
7. $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6) / \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$

Von den Redoxsystemen wurde in den meisten Fällen nur die reduzierte Komponente eingesetzt. Dadurch konnten sie im ganzen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes eingesetzt werden. Anders verhielt es sich, wenn man die oxidierte Komponente ebenfalls hinzu gab. Folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Einsatzbereiche der Redoxsysteme bei Verwendung von monochromatischem Licht.

System	I I	λ (T = 90 %) (nm)	I I	λ (T = 50 %) (nm)	I I	λ (T = 10 %) (nm)
KJ / J	I	720	I	662	I	622
2	I		I		I	
$3/4$ -I	I		I		I	
($\text{Fe}(\text{CN})$)	I	498	I	481	I	472
6	I		I		I	
2+ 3+	I		I		I	
Fe / Fe	I	544	I	442	I	422
	I		I		I	
1+ 2+	I		I		I	
Cu / Cu	I	400	I	465	I	490
	I		I		I	

Tabelle C 1.: zeigt die Absorptionskanten verschiedener Redoxsysteme im sichtbaren Bereich (300-900 nm). Die Konzentration der reduzierten und der oxidierten Komponente des Redoxsystems haben beide die Konzentration 0,1 m. In den Spalten ist jeweils die Wellenlänge angegeben, bei der die Lösung mit der Schichtdicke 1 cm noch 90 %, 50 % oder noch 10 % Transmission besitzt.

C.1.6 Lichtquelle

Als Lichtquelle diente eine Xenonlampe LAX 1530 mit der Xenonlampenversorgung SVX 1530 der Firma Müller.

Monochromatische Strahlung wurde durch Interferenzfilter der Firma Schott erhalten.

Folgende Tabelle enthält die Wellenlänge der maximalen Transparenz, die Transparenz in Prozent und die Halbwertsbreite HW.

Kantenfilter, um Spektren höherer Ordnung herauszufiltern, waren nicht notwendig. Die Filter zeigten nur im angegebenen Wellenlängenbereich eine Durchlässigkeit.

Für Photostromspektren in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde ein Gittermonochromator der Firma Bausch & Lomb mit einem IR-Gitter verwendet.

Die Wellenlängenabhängigkeit wurde in drei Teilen aufgenommen. Der erste Bereich erstreckte sich von 300 nm bis 700 nm. Der zweite Bereich ging von 600 nm bis 1000 nm. In diesem Bereich wurde ein Kantenfilter, der für Wellenlängen kleiner als 570 nm undurchlässig ist, benutzt, um unerwünschte Spektren höherer Ordnung zu eliminieren. Der dritte Bereich umfaßte die Wellenlängen von 900 nm bis 1300 nm. Hier wurde ein Kantenfilter der Wellenlänge 780 nm verwendet.

Die Lichtintensität wurde mit einem Rk 5100 Pyroelectric Radiometer der Firma Laser Precision Corporation gemessen. An der digitalen Anzeige des Gerätes konnte die Intensität direkt in Watt cm^{-2} abgelesen werden.

C.1.7 Der elektrische Meßaufbau

Abb. C 1 enthält einen schematischen Aufbau der elektrischen Komponenten des Meßplatzes. Der Meßplatz wurde so aufgebaut, daß ohne größere Umbauten Photoströme und auch Elektrodenimpedanzen gemessen werden konnten. Der Meßaufbau bestand im wesentlichen

Typ	I	Nr.	I	$\lambda_{\max}$ (nm)	I	$T_{\max}$ (%)	I	HW (nm)
	I		I		I		I	
DIL	I	1076210	I	648	I	14	I	13
AL	I	806500	I	891	I	43	I	23
UV-DIL	I	2503-01	I	362,5	I	28	I	5,5
DIL	I	8053195	I	472	I	27	I	9
pal	I	8061962	I	422	I	45	I	21
DAL	I	900948	I	689	I	32	I	18
	I		I	434	I	14	I	9
	I		I	533	I	32	I	14
	I		I	591	I	44	I	11

Tabelle C 2: Diese Tabelle zeigt eine Auflistung der verwendeten Interferenzfilter zur Erzeugung monochromatischen Lichtes. In den Spalten 1 und 2 sind Typenspezifikationen angegeben. Spalte 3 enthält die Wellenlänge $\lambda_{\max}$ mit der maximalen Transparenz $T_{\max}$. Spalte 4 und 5 enthalten die maximale Transparenz und die Halbwertsbreite HW des Transparenzmaximums.

aus folgenden Dingen:

1. Potentiostat

Der Potentiostat war ein von Schiller weiterentwickeltes Modell des von Schiller, Bachmann und Dohrmann /61/ beschriebenen Breitbandpotentiostaten. Über einen im Gerät integrierten Addierer konnten gleichzeitig mehrere Signale, z.B. Span-

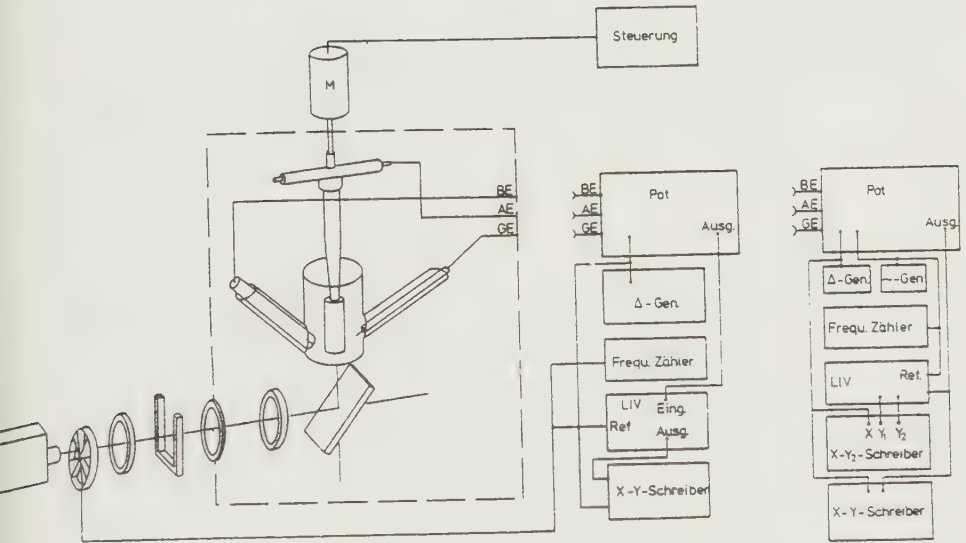


Abb. C 1: Schematischer Aufbau der elektrischen Komponenten des Meßplatzes.

Die Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

AE = Arbeitselektrode, BE = Bezugselektrode, GE = Gegenelektrode, M = Motor zum Antrieb der Elektrode, Pot. = Potentiostat, LIV = Lock in Verstärker, Ref. = Referenzeingang des LIV, Gen. = Generatoren zur Erzeugung der Dreiecks- oder Sinusspannung.

nung für einen Potentialdurchlauf und eine sinusförmige Wechselspannung für die Impedanzmessung, auf den Sollspannungseingang des Potentiostaten wirken.

2. Δ -Generator

Mit dem im Institut gebauten Funktionsgenerator FHI G 0092 konnte eine Dreiecksspannung für Potentialdurchläufe erzeugt werden. Das Potential wurde an einem Keithley 169 Digitalmultimeter überwacht.

3. Sinusgenerator

Für Messungen der Elektrodenimpedanz wurden der Sollspannung eine Wechselspannung überlagert. Es stand dafür ein "Wavegenerator" der Firma Exact zur Verfügung. Die Amplitude wurde auf einen Wert von etwa 20 mV eingestellt.

Die Frequenz der Wechselspannung wurde mit einem PM 6661 Automatic Counter der Firma Philips angezeigt. Messungen wurden bei 100, 200, 500, 1000, 2000 und 5000 Hz durchgeführt. Der durch die Wechselspannung erzeugte Wechselstrom wurde mit einem Lock-in-Verstärker analysiert.

4. Lock-in-Verstärker

Der Lock-in-Verstärker war ein Ortholoc-SC 9505 der Firma Brockdeal.

Im Falle der Impedanzmessungen wurde der Verstärker im sogenannten "Two Phase Mode" betrieben. Man konnte also gleichzeitig die Phasenverschiebung zum Referenzsignal (Wechselspannung) und den Absolutwert der komplexen Impedanz aufzeichnen.

Der Lock-in-Verstärker konnte noch im "Vector Track Mode" betrieben werden. Hierbei wird die

Phasenverschiebung elektronisch integriert und anschließend die Phase so verändert, daß die Phasenverschiebung zu Null wird. Auf diese Weise konnten die Photoströme gemessen werden. Die Referenzspannung lieferte hier ein Chopper.

Es wird nur die Differenz zwischen Dunkel- und Lichtstrom gemessen, und dank einer großen Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers konnten Photoströme bis 10^{-10} A ohne Schwierigkeit gemessen werden.

5. Chopper

Der Chopper war ein Variable Speed Chopper Model 191 der Firma PAR. Durch Auswechseln der Chopperblätter war es möglich, die Chopperfrequenz von 30 Hz bis etwa 4000 Hz zu variieren.

Für die Messungen der Photoströme wurde die Frequenz dem jeweiligen System angepaßt. Durch Beobachtung des Stromes auf einem Oszilloskop (181 A Oszilloskope der Firma Hewlett Packard) konnte die entsprechende Frequenz bestimmt werden. Es mußte nämlich darauf geachtet werden, daß der Strom während der Periode der Belichtung oder der Dunkelheit einen stationären Wert annimmt, ansonsten mußte die Frequenz verringert werden. Wurde dieses nicht beachtet, konnte z.B. bei den Photoströmen keine Sättigung erreicht werden.

6. Rotierende Elektrode

Um Diffusionsprobleme soweit wie möglich auszuschließen, wurde die Elektrode gedreht. Die Mechanik und die Motorsteuerung erfolgten mit im Institut gebauten Geräten.

C.1.8 Meßzelle

Die Meßzelle war aus Duranglas gefertigt und hatte am Boden ein optisches Fenster. Über verschiedene Schliffverbindungen konnten die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und die Bezugselektrode bzw. die Salzbrücke, die zur Bezugselektrode führte, eingesetzt werden.

Da die Arbeitselektrode für die Rührung durch einen Motor angetrieben wurde, mußte sie von oben in die Zelle eingesetzt werden.

Die Gegenelektrode bestand aus einem in Glas eingeschmolzenen Platindraht. An diesen Platindraht war ein Platinblech angeschweißt. Dadurch konnte gewährleistet werden, daß die Gegenelektrodenfläche wesentlich größer war als die der Arbeitselektrode.

Gegen- und Bezugselektrode wurden so nah wie nur möglich an die Arbeitselektrode herangebracht, um eine optimale Stomdichteverteilung zu erlangen.

C.2 Rechnerunterstützte Auswertung

Es deutete sich sehr schnell an, daß eine große Menge von Daten bzw. Strom-Spannungskurven auszuwerten sind. Eine so große Datenmenge kann nur in vernünftigen Zeiträumen mit der Hilfe eines Computers bearbeitet werden. Eine direkte Aufnahme der Kurven durch den Computer war nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde folgender Weg beschritten:

Die aufgenommenen Kurven wurden mit einem Plotter der Firma Tektroniks digitalisiert. Für die Digitalisierung wurde beim Plotter die Schreiberfeder durch eine Lupe ersetzt. Ein Programm, das mir Dr. Doblhofer freundlicherweise zur Verfügung stellte und von mir meinen Bedürfnissen angepaßt wurde, nahm die Daten auf und speicherte sie auf einer Diskette ab. Von dort wurden sie auf die im Institut befindliche Großrechenanlage (DEC 10)

Übertragen.

Die weitere Auswertung geschah mit von mir geschriebenen Fortran-Programmen.

Dazu wurde von mir eine Plottsoftware erstellt, die es erlaubte, die Kurve logarithmisch, quadratisch, linear oder sonst wie anders bei gleichbleibendem Format zu zeichnen. Es konnten auch mehrere Kurven gleichzeitig gezeichnet werden.

Die Güte von berechneten Linearisierungen (z.B. für die Mott-Schottky-Auftragungen) konnte auf einem Graphischen Terminal kontrolliert werden und gegebenenfalls korrigiert werden. Dies war jedoch in der Regel nicht notwendig.

C.3 Bestimmung des Flachbandpotentials

Zu den wichtigsten Daten, die einen Halbleiter für elektrochemische Untersuchungen charakterisieren, gehört das Flachbandpotential. In der Literatur sind mehrere Methoden für die Bestimmung des Flachbandpotentials beschrieben. Neben verschiedenen anderen Methoden /62,63/ wird meistens die Bestimmung der Elektrodenimpedanz benutzt.

C.3.1 Kapazitätsmessungen

Die für die Elektrochemie einfachste Methode besteht wohl in der Messung der Elektrodenimpedanz und anschließender Auswertung nach der von Mott und Schottky abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} (U - U_{fb} - \frac{k}{e} T) \quad (C 1)$$

Mit dem oben beschriebenen Aufbau wird dem elektrochemischen System eine Wechselspannung überlagert und anschließend der entstandene Wechselstrom bezüglich seiner Phasenverschiebung und

Amplitude untersucht.

Die Interpretation der erhaltenen Daten ist oft nicht einfach. Benutzt man mehrere Frequenzen, so kann die Messung durch ein beliebig kompliziertes Netzwerk analysiert werden.

Durch sinnvolle Vereinfachungen kann dieses Netzwerk jedoch in der Regel auf zwei grundlegende Schaltbilder reduziert werden.

Dies sind einmal eine Parallelschaltung von einem Widerstand und einem Kondensator und zum anderen eine Reihenschaltung von Widerstand und Kondensator.

Das Verhältnis aus Spannungsamplitude und Wechselstromstärke hat die Dimension eines Widerstandes (Ohm). Unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung ergibt sich somit eine komplexe Größe Z .

$$Z = \frac{U}{I} = R + i X = Z (\cos + i \sin) \quad (C 2)$$

Daraus läßt sich die Kapazität für die Parallelschaltung folgendermaßen berechnen:

$$C_p = -\frac{1}{Z \sin} \quad (C 3)$$

Für die Serienschaltung gilt:

$$C_s = -\frac{1}{Z \sin} \quad (C 4)$$

Die Impedanzmessungen an Halbleitern können von verschiedenen Dingen beeinflußt werden.

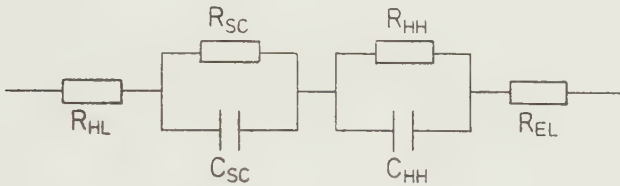
Will man ein einfaches Ersatzschaltbild benutzen, so kann dies auf Grund folgender Überlegungen erreichen.

Durch entsprechende Eichmethode kann man den Einfluß der Gegenelektrode vernachlässigen.

Der Elektrolyt wird im Ersatzschaltbild durch einen Widerstand R_{EL} repräsentiert; die Helmholtzdoppelschicht durch eine Kapazität C_{HH} und dazu parallel ein Widerstand R_{HH} , der die

Durchtrittsreaktion darstellt. Ebenso kann die Raumladungsrandschicht durch eine Parallelschaltung von Widerstand R_{SC} und Kapazität C_{SC} dargestellt werden. Hinzu kommt noch in Reihe ein Widerstand R_{HL} , der den inneren Widerstand des Halbleiters repräsentiert.

Man erhält also folgendes Schaltbild:



Die Widerstände R_{HH} und R_{EL} betragen in der Regel nur wenige Ohm, so daß sie vernachlässigt werden können. Die Helmholtzkapazität C_{HH} ist wesentlich größer als die Raumladungsrandschichtkapazität C_{SC} , so daß bei der Reihenschaltung C_{HH} gegen C_{SC} vernachlässigt werden kann. Halbleiter besitzen in der Regel keinen zu vernachlässigenden Innenwiderstand, so daß dieser berücksichtigt werden muß. Bei anodischer Polarisierung sollte ein n-Halbleiter sperren. Der Strom, der parallel zum Kondensator, der die Raumladungsrandschicht bildet, fließt, ist sehr klein. Dies entspricht einem großen Widerstand, der so vernachlässigt werden kann. Auf diese Weise ist die Reihenschaltung für die meisten Halbleiter als Auswertmethode notwendig. Die auf diese Weise erhaltenen Kapazitäten können nun nach Gleichung (C 1) ausgewertet werden. Trägt man nämlich $1/C_s^2$ gegen das Potential auf, so sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren extrapoliertem Nulldurchgang man das Flachbandpotential bestimmen kann und aus deren Steigung die Donatorendichte N_D bestimmt werden kann.

Für eine genauere Analyse mit einem eventuell komplizierteren Netzwerk bedarf es einer Analyse von Impedanzmessungen bei mehreren Frequenzen. An einem Teil von Schichtgitterkristallen hat dies Kautek /53/ bereits durchgeführt.

Substanz	I I I I U fb (mV/SCE)	I I I I Literatur
CdSe	I I I I -580	I I I I
CdS	I I I I -850	I I I I
	I I I I I	I I I I /64/
GaP	I I I I -1220	I I I I /65/
pH: 0	I I I I -1200	I I I I /66/
pH: 1,2	I I I I -1700	I I I I /66/
pH: 7	I I I I -1500	I I I I /65/
	I I I I -2000	I I I I /66/
pH: 12,9	I I I I -2050	I I I I /65/
pH: 14	I I I I -1210	I I I I /65/
GaAs	I I I I -1490	I I I I /67/
pH: 0	I I I I -1850	I I I I /65/
	I I I I -1100	I I I I /68/
pH: 7	I I I I -250	I I I I /53/
pH: 14	I I I I -50	I I I I /53/
MoSe ₂	I I I I -1300	I I I I I
MoS ₂	I I I I I	I I I I I
MoTe ₂	I I I I I	I I I I I
pH: 7	I I I I I	I I I I I

WSe	I	I	
2	I	I	
	I -610	I	/53/
	I	I	
WS	I	I	
2	I	I	
	I -1000	I	
	I	I	
ZnO	I	I	
pH: 0	I -50	I	/69/
pH: 7	I -400	I	/69/
	I	I	
	I	I	

Tabelle C 3: Diese Tabelle zeigt eine Aufstellung der Flachbandpotentiale der verwendeten Halbleitermaterialien.

In Tabelle C 3 sind die Flachbandpotentiale zusammengefaßt. Für einige Halbleiter existieren eine ganze Reihe von Literaturdaten, die in die Tabelle mit aufgenommen worden sind.

Bei den Schichtgitterhalbleitern war es oft nicht einfach, gute Mott-Schottky-Geraden zu erhalten. In der Regel werden die Literaturdaten jedoch bestätigt, so daß sie hier aufgeführt werden. Das Flachbandpotential ist jedoch stark von der Oberfläche abhängig. Die Orientierung der Kristalloberfläche und die verwendeten Elektrolytlösungen haben bedeutenden Einfluß auf das Flachbandpotential. Der Wert kann sich von Experiment zu Experiment um mehrere 100 mV ändern.

Substanz	ϵ	Literatur	a (1/cm)	λ (nm)	Literatur
CdS	10,0	/70/	$9 \cdot 10^4$	472	/23/
CdSe	9,6	/70/	$5 \cdot 10^4$	689	/23/
GaAs	11,5 12,9	/70/ /71/	$8 \cdot 10^4$	533	/72/
GaP	8,4 11,1	/70/ /73/	$8 \cdot 10^3$	434	/23/
ZnO			$3 \cdot 10^5$	360	/23/
			$2 \cdot 10^5$		/74/
MoSe ₂	10	/75/	$1 \cdot 10^5$	891	/75/
			$2 \cdot 10^5$		/76/
MoS ₂	18	/75/ /77/ /78/	$3 \cdot 10^5$ $5 \cdot 10^5$ $4 \cdot 10^5$	649	/75/ /76/
MoTe ₂	10	/75/	$1 \cdot 10^5$	891	/75/
			$2 \cdot 10^5$		/76/
WSe ₂	7,3	/79/	$2 \cdot 10^5$	891	/80/
			$3 \cdot 10^5$		/76/
WS ₂	7,0	/79/	$1 \cdot 10^5$	591	/80/
			$4 \cdot 10^5$		/76/

Tabelle C 4: Diese Tabelle zeigt eine Auflistung der aus der Literatur entnommenen und für weitere Rechnungen verwendeten Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ und den Absorptionskoeffizienten a . Beim Absorptionskoeffizienten ist jeweils noch die dazugehörige Wellenlänge angegeben, da wie oben erwähnt monochromatische Strahlung verwendet wurde.

C.4 Bestimmung der Bandlücke

Für die Halbleitermaterialien ist ebenso die Bandlücke von Bedeutung. Hat man die technische Anwendung der Halbleitermaterialien für die Sonnenenergiewandlung im Auge, so entscheidet die Bandlücke über die Verwendbarkeit als geeignetes System.

Loferski /1/ zeigte, daß die "richtige" Größe der Bandlücke ausschlaggebend für die maximale theoretische Effizienz ist. Das Sonnenspektrum zeigt nämlich ein Maximum. Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 1,2 eV und 1,6 eV ergeben die größte Effizienz.

Ein ebenso wichtiges Detail ist die Frage, ob die Bandlücke auf einem direkten oder indirekten Elektronenübergang beruht. Eine indirekte Bandlücke ist für die Sonnenenergiewandlung ebenfalls ungünstig, da ein zusätzlicher Impuls auf das Gitter übertragen werden muß. Im allgemeinen ist der Absorptionskoeffizient α für Energien knapp oberhalb der Bandkante kleiner für indirekte Übergänge als für direkte. Um eine gute Quantenausbeute zu erzielen, ist es Bedingung, daß die Diffusionslänge der Löcher L_p groß gegen $1/\alpha$ ist. Man benötigt also möglichst perfekte Kristalle mit einer großen Diffusionslänge.

Die Bestimmung der Bandlücke kann elektrochemisch über die Abhängigkeit des erzeugten Photostromes von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes erfolgen. Mit der oben beschriebenen Meßapparatur ist dies leicht möglich, sofern man die Interferenzfilter durch einen Monochromator ersetzt. Dieser ermöglicht eine kontinuierliche Änderung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Eine optimale Kurve erhält man, wenn ein Potential im Sättigungsbereich der Elektrode gewählt wird.

C.4.1 Experimentelles

Wie oben bereits erwähnt, wurde die beschriebene Meßapparatur mit einem Monochromator versehen und die Photoströme wie bisher mit Hilfe des Lock-in-Verstärkers gemessen. Als Elektrolyt diente eine 0,1 m Lösung von $K_4(Fe(CN)_6)$ in 0,1 m H_2SO_4 . Das Lampenspektrum wurde vorher ebenfalls durch die Lösung mit dem Photometer aufgenommen. Über einen Analogausgang konnte das Lampenspektrum auf einem Schreiber aufgezeichnet werden.

Die erhaltenen Stromspektren wurden anschließend wie das Lampenspektrum digitalisiert und die Stromspektren auf die maximale Lichtintensität normiert.

C.4.2 Auswertung der Photostromspektren

Die Abbildungen C 2 bis C 4 zeigen die einzelnen Photostromspektren. Es sind in den Abbildungen die Quantenausbeuten gegen die eingestrahlte Energie aufgetragen. Man sieht jeweils deutlich die steilen Anstiege der Photoströme für Energien größer als die Bandkante. Die Werte bei kleineren Wellenlänge sind etwas unsicher, weil in diesem Bereich die Intensität der benutzten Wolframdrahtlampe sehr stark abnimmt. In diesem Fall werden kleine Stromwerte durch kleine Intensitätswerte geteilt. Die Fehler werden dadurch besonders groß.

Für den Absorptionskoeffizient des Lichtes a gilt /63/ folgende Beziehung.

$$a = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (C 5)$$

In dieser Gleichung ist A eine Konstante, alle übrigen Symbole haben ihre übliche Bedeutung. Der Wert von n ist abhängig, ob es sich um eine direkte Bandlücke ($n = 1$) handelt oder um eine indirekte ($n = 4$).

Betrachtet man die Quantenausbeute, für die die folgende Beziehung gilt:

$$\eta = \frac{i}{e} \frac{h\nu}{I_0} \quad (C 6)$$

I_0 ist der Quantenfluß in der Dimension (s^{-1}).

Für die Potentialabhängigkeit des Photostromes gilt nach Gaertner:

$$i = e I_0 \left(1 - \frac{\exp(-aW)}{1 + aL_p} \right) \quad (C 7)$$

Für Energien nahe der Bandkante ist der Absorptionskoeffizient a relativ klein, so daß die Produkte aW und aL_p klein gegen 1 sind. Man kann die Gleichung (C 7) vereinfachen und mit den Gleichungen (C 5) und (C 6) kombinieren. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$\eta h\nu = (a L_p + aW_0 (U - U_{fb})^{1/2}) A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (C 8)$$

In dieser Gleichung kann man die für die Bestimmung von n und E_g konstanten Werte zusammenfassen und erhält:

$$\eta h\nu = B (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (C 9)$$

Eine logarithmische Auftragung des Produktes aus der Quantenausbeute mit der Photonenenergie gegen den Abstand von der Bandenergie sollte eine Gerade ergeben. Aus dieser Geraden läßt sich dann der entsprechende Wert für n bestimmen. Um die Bandlücke zu bestimmen, muß man nun die Photoströme gemäß Gleichung (C 8) umrechnen und den für n bestimmten Wert einsetzen. Man erhält also für $n = 1$

$$(\eta h\nu)^{1/2} = f(h\nu) \quad (C 10)$$

oder für $n = 4$

$$(\eta h\nu)^2 = f(h\nu)$$

(C 11)

Ist für eine Substanz nicht bekannt, ob sie eine direkte oder indirekte Bandlücke besitzt, so ist eine Bestimmung prinzipiell mit Gleichung (C 9) möglich. Man muß jedoch einen Schätzwert für die Bandlücke E_g annehmen und dann entsprechend auftragen. Diese Auftragung sollte eine Gerade entweder mit der Steigung 1 oder 4 ergeben. Die erhaltene Steigung hängt jedoch stark von dem Schätzwert ab, und das erhaltene n ist relativ unsicher.

In Tabelle C 4 sind die bestimmten Bandlücken eingetragen. Für n wurden Literaturwerte (Angaben über direkte oder indirekte Bandlücke) in Gleichung (C 9) eingesetzt. Für Energien nahe der Bandkante, für die diese Ableitung nur gilt, erhält man nach einer Auftragung gemäß Gleichung (C 10) oder (C 11) eine Gerade, aus deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Bandlücke E_g bestimmt werden kann. In Tabelle C 4 sind diese Werte zusammengefaßt.

Substanz	I	n	λ_g (nm)	E _g (eV)	Literaturwerte
CdSe	I	1	736	1,68	1,78 /81/
	I	I		I	I
CdS	I	1	508	2,44	2,49 /81/
	I	I		I	2,45 /64/
	I	I		I	2,5 /82/
	I	I		I	I
GaAs	I	1	800	1,55	1,435 /72/
	I	I		I	1,44 /83/
	I	I		I	I
GaP	I	4	516	2,40	2,2 /84/
	I	I		I	2,25 /85/
	I	I		I	2,26 /66/
	I	I		I	I
MoSe	I	4	1136	1,09	1,06 /53/
	2	I	I	I	I
MoS	I	4	1000	1,24	1,17 /53/
	2	I	I	I	I
MoTe	I	4	1312	0,944	0,83
	2	I	I	I	I
WSe	I	4	973	1,27	1,16 /53/
	2	I	I	I	I
WS	I	4	952	1,30	1,1
	2	I	I	I	I
	I	I		I	I

Tabelle C 4: Diese Tabelle zeigt eine Liste der aus den Photostromspektren erhaltenen Bandlücken. Zum Vergleich sind in der rechten Spalte Literaturdaten angegeben worden.

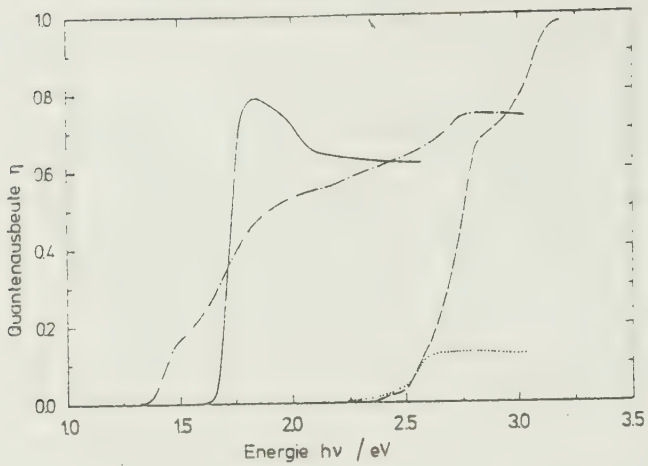


Abb. C 2: zeigt die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahltten Lichtes.

- · - · - · GaAs; - - - - - GaP
 ————— CdSe; ········· CdS

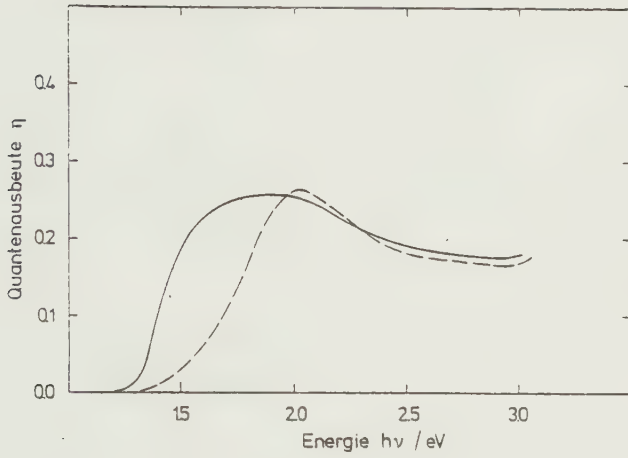


Abb. C 3: zeigt die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahltten Lichtes.

----- WS₂: ————— WSe₂

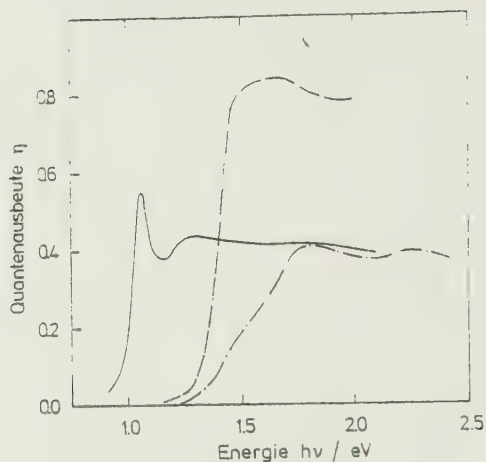


Abb. C 4: zeigt die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlichten Lichtes.

- · - · - · - MoS₂; - - - - - MoSe₂;
 ————— MoTe₂

C.5 Diskussion der Photostrommessungen

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Autoren Modelle zur Erklärung der Photoströme an Halbleiterelektroden veröffentlicht worden /86,87,88,89/. Die einen Modelle haben den Nachteil, daß sie entweder den Kurven angepaßt werden können, und somit mathematisch aufwendig werden. Teilweise müssen auch Annahmen gemacht werden, die nur im begrenzten Rahmen sinnvoll erscheinen. Zum anderen gibt es Modelle, die recht einfach sind und aus diesem Grunde nur Spezialfälle erklären können. Im folgenden sollen einige auftretende Effekte anhand von gemessenen Beispielen er-

läutert werden.

Eine Photostrom-Spannungskurve läßt sich in mindestens drei charakteristische Bereiche einteilen.

Bestimmend für den Einsatz des Photostromes ist das Flachbandpotential. Die Bestimmung des Flachbandpotentials erfolgt in der Regel - wie oben beschrieben - über Messungen der Elektrodenimpedanz. Bei einem Großteil der Substanzen ist das Flachbandpotential abhängig von der Orientierung der Oberfläche der Kristalle und vom pH-Wert der Lösungen /69/.

Bei allen Halbleitern ist hingegen eine deutliche Abhängigkeit des Flachbandpotentials von der Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen. Diese kann zum Beispiel durch Polieren oder Ätzen stark beeinflusst werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Adsorption von Ionen auf der Oberfläche. Dies ist bekannt von der Behandlung von Galliumarsenidelektroden mit Rutheniumionen /90/ bzw. die Adsorption von Jodidionen an den Schichtgittereinkristallen. Diese Adsorption wird einen zusätzlichen Potentialabfall in der Helmholtzschicht hervorrufen.

Dies bewirkt eine Verschiebung des Flachbandpotentials zu negativeren Werten. In Abb. C 5 sind vier Photostrom-Spannungskurven einer WSe_2 -Elektrode aufgezeigt. Man sieht deutlich die weite Verschiebung der Kurve mit Jodid als Redoxsystem.

Bei einigen Kristallen kann man dennoch bei Potentialen weit negativer als das Flachbandpotential einen kleinen konstanten Photostrom messen. Dieser Photostrom ist durch Oberflächenzustände, die nahe der Leitungsbandkante liegen, zu erklären. Bei kathodischer Polarisierung werden zuerst diese Oberflächenzustände aufgefüllt, so daß man von einem dem "Fermi Level Pinning" entsprechenden Prozess sprechen kann. Durch die verbleibende positive Ladung wird eine geringe Bandverbiegung bishin zu weit negativen Potentialen aufrecht erhalten. Dies führt zu dem beobachteten Photostrom. Dieser Photostrom liegt in der Größenordnung von $0,1 \text{ n A cm}^{-2}$.

Der zweite bemerkenswerte Bereich ist der Bereich des konstanten Photostromes, des Sättigungsstromes i_{sat} . Die Größe des Sättigungsstromes sollte nur vom Adsorptionskoeffizienten a des

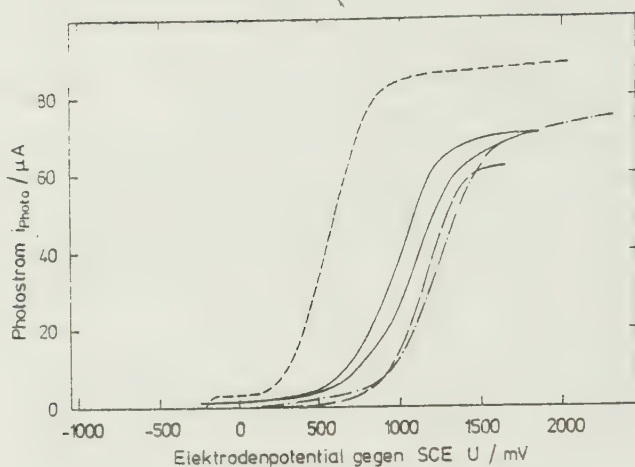


Abb. C 5: zeigt die Photostrom-Spannungskurven einer WSe₂ mit verschiedenen Redoxsystemen (durchgezogene Linie: K₄(Fe(CN)₆); kurz strichliert: Jodid; lang strichliert: Cer(+III); strichpunktirt: Eisen(+II); 5 mV/s Voltgeschwindigkeit; Elektrodenfläche $s = 0,0774 \text{ cm}^2$).

Lichtes, der Diffusionslänge L_p der Löcher und der Lichtintensität I_0 , die durch die Oberfläche des Halbleiters passiert, abhängig sein.

$$I_{\text{sat}} = e I_0 \frac{a L_p}{1 + \frac{a L_p}{a L_p}} \quad (\text{C } 12)$$

Bei den Schichtgitterkristallen kommt eine weitere Komplikation hinzu, da diese Kristalle anisotrop sind, und so zwei unterschiedliche Absorptionskoeffizienten parallel und senkrecht zu den Schichten aufweisen. Hierdurch kann mit polarisiertem Licht bei schrägem Lichteinfall die Größe des Sättigungsstromes verändert werden.

Bei einigen Experimenten wurde dennoch kein Sättigungsstrom

den gemessenen Potentialbereichen beobachtet. Dies kann auf mehrere Prozesse zurückzuführen sein. Zum Einen kann durch eine zusätzliche Deckschicht oder, wie oben beschrieben, durch adsorbierte Ionen der Potentialabfall in der Helmholtzdoppelschicht vergrößert werden. Dadurch kann man diesen Potentialabfall nicht, wie bei den Halbleitern allgemein üblich, vernachlässigen. Der eventuell auftretenden Sättigungsstrom wird so zu weit positiven Potentialen verschoben. Zum Anderen ist es möglich, daß die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung (C 12) nicht mehr erfüllt sind. Ist nämlich die Diffusionslänge L_p nicht größer als die Ausdehnung der Raumladungsrandschicht, so macht sich die weitere Ausdehnung durch die Potentialerhöhung als entscheidender Prozess bemerkbar.

Der interessanteste Bereich und theoretisch auch am schwierigsten zu erfassende Bereich liegt zwischen den beiden eben beschriebenen Regionen. Hier können mehrere Phänomene eine entscheidende Rolle für das Aussehen der Photostromkurven spielen.

Ein einfaches Modell haben Kautek und Gerischer /91/ abgeleitet. Es berücksichtigt die Oberflächenrekombination als Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Konzentration der Löcher und der Elektronen an der Oberfläche. Hierbei ist die Elektronenkonzentration über die Boltzmann-Beziehung exponentiell abhängig von der Polarisierung bzw. von der Bandverbiegung. Ebenso soll die Reaktionsgeschwindigkeit der Löcher mit dem Redoxsystem 1. Ordnung sein. Durch die Kombination dieser Beziehungen erhält man folgende Gleichung:

$$i = \frac{k_r}{k_r + k_v} \cdot \frac{N_D}{N_D + n_{red}} \cdot \frac{i_{sat}}{\exp\left(\frac{e}{kT}(U - U_{fb})\right)} \quad (C 13)$$

Hierbei sind k_r bzw. k_v die Geschwindigkeitskonstanten der Oberflächenrekombination bzw. der Redoxreaktion.

Formt man die Gleichung (C 13) folgendermaßen um, so kann man sie durch eine logarithmische Auftragung linearisieren.

$$\left(\frac{i_{sat}}{i} - 1\right) = D \exp\left(-\frac{e}{kT}(U - U_{fb})\right) \quad (C 14)$$

Eine logarithmische Auftragung der so umgerechneten Photoströme sollte eine Gerade mit der Steigung $-e/kT$ ergeben. Die Abb. C 6 zeigt eine solche Auftragung von Kurven verschiedener Halbleiter, sowie einer Kurve berechnet nach Gleichung (C 13). Abb. C 7 zeigt die Auftragung der Kurven einer WSe_2 -Elektrode mit verschiedenen Redoxsystemen. In Teilbereichen lassen sich die Kurven durchaus linearisieren. Die Steigung dieser Geraden ist jedoch wesentlich flacher als die der theoretisch zu erwartenden Geraden. Die Abweichung bei hohen Potentialen liegt an der Unsicherheit bei der Bestimmung von i_{sat} , da bei den experimentellen Kurven selten die Ströme völlig potentialunabhängig werden, also keine Steigung mehr aufweisen.

Der Hauptgrund für die geringere Steigung dürfte in der Hauptsache in einer Veränderung des Potentialabfalls in der Helmholtz-doppelschicht zu suchen sein. Dies heißt zum Beispiel, daß die in dem Modell berücksichtigte Oberflächenrekombination auch bei weit positiverer Polarisierung wirksam ist. Im Modell wird der lineare Verlauf durch die Elektronenkonzentration an der Oberfläche bestimmt. Alle anderen Faktoren bewirken nur eine Parallelverschiebung der Geraden, die man ebenso als Verschiebung des Flachbandpotentials darstellen kann.

Ist jedoch der Potentialabfall in der Helmholtzschicht nicht mehr sehr klein, so sind an der Oberfläche andere Elektronenkonzentrationen zu finden. Die Oberflächenrekombination beeinflusst noch im starken Maße die Strom-Spannungskurven.

Ebenso ist es denkbar, daß es Einflüsse gibt, die die Reaktion der Löcher mit dem Redoxsystem ungünstig oder sogar günstig beeinflussen.

Dieses oben genannte Modell konnte an $MoSe_2$ -Elektroden in Lösungen mit Jod/Jodid als Redoxsystem verifiziert werden. Anhand von Abb. C 7 sieht man, daß die Kurve, hier einer Wolframselenidelektrode, mit Jodid als Reaktionspartner besonders steil ansteigt. Die nach dem Modell abgeleitete Steigung wird jedoch auch hier nicht erreicht. Hier macht sich bemerkbar, daß die Lösung kein Jod enthielt. Jod hat sich nur durch eine Elektrodenreaktion gebildet.

Die hervorragende Rolle des Jod/Jodidredoxsystems beruht offen-

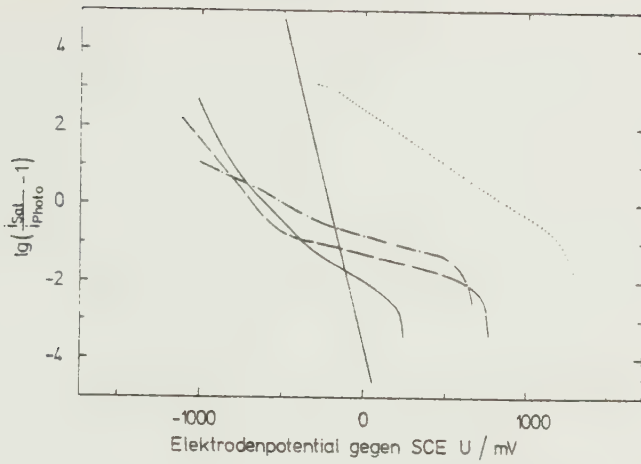


Abb. C 6: zeigt die Photostromkurven verschiedener Halbleiter nach Gleichung (C 13) umgerechnet.

- GaAs; 0,1 m $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
- - - CdSe; 0,1 m $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
- · - · - GaP; 0,1 m Fe^{2+}
- CdS; 0,1 m J^-

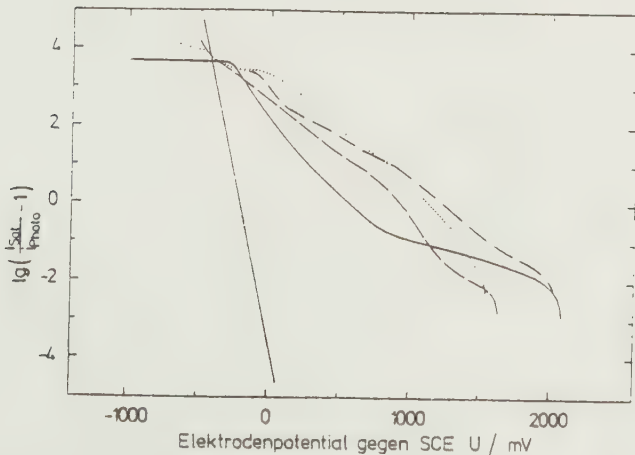


Abb. C 7: zeigt die Photoströme einer WSe_2 -Elektrode nach Gleichung (C 13) aufgetragen mit verschiedenen Redoxsystemen.

- - - $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$; - · - · - Fe^{2+}
- J^- ; ····· Ce^{3+}

sichtlich auf der Fähigkeit des Jods, sich fest auf der Oberfläche zu verankern. Bevorzugte Plätze dürften hierfür die Kanten sein. Durch einen Charge-Transfer-Komplex, wie man ihn von Jod in der Stärke her kennt, wird demnach für die gute Reaktivität des Redoxsystems verantwortlich sein. Für andere Redoxsysteme, die nicht so stark adsorbieren, ist eine Reaktion nur über die Valenzorbitale möglich. Das obere Valenzband wird von den d-Orbitalen des Molybdäns bzw. des Wolframs gebildet. Durch die darüber befindliche Chalkogenidschicht werden diese Orbitale zum Teil abgeschirmt. Die Wahrscheinlichkeit für die Überlappung von Orbitalen, die für einen Elektronentransfer nötig ist, verringert sich. Durch das Fehlen der Chalkogenidatome an den Kanten kann es hier am leichtesten zu einer Überlappung der Orbitale kommen. Deshalb sind diese Kanten am reaktivsten. In Abb.

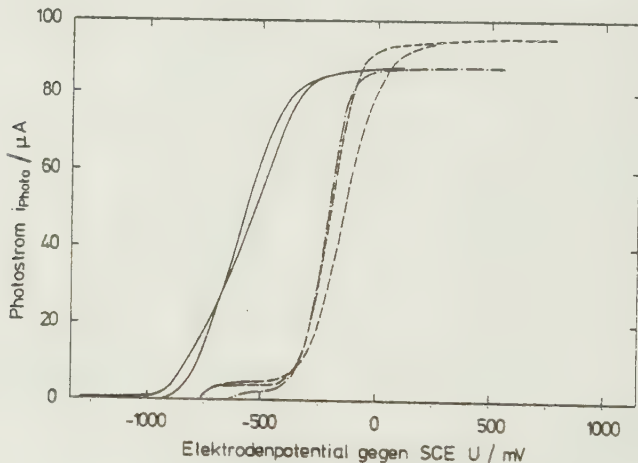


Abb. C 8:

zeigt die Photostrom-Spannungskurven einer CdSe-Elektrode in verschiedenen Redoxsystemen (durchgezogene Linie: $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$; strichlierte: Eisen(+II); strichpunktiierte: Jodid; 5 mV/s Voltgeschwindigkeit; Elektrodenfläche $s = 0,243 \text{ cm}^2$).

C 8 sieht man, daß das Jodid für CdSe kein ideales Redoxsystem ist. Hier reagiert $K_4(Fe(CN)_6)$ wesentlich schneller. Das Jod bzw. Jodid wird also nur ganz spezifisch von den Schichtgitterhalbleitern adsorbiert.

Im folgenden will ich auf Phänomene eingehen, die eine Erklärung liefern können, warum auch bei anderen Halbleitern die Redoxreaktion verlangsamt ablaufen können.

Im unteren Potentialbereich spielt die Oberflächenrekombination zwischen Elektronen und Löchern die entscheidende Rolle. Diese Oberflächenrekombination kann nur in den unteren Potentialbereichen auftreten, da dazu eine gewisse Konzentration von Elektronen an der Oberfläche notwendig ist. Diese Elektronenkonzentration ist exponentiell abhängig von der Bandverbiegung. Für die Photoströme hat es zur Folge, daß der Einsatz des Photostromes erst bei positiveren Potentialen als das Flachbandpotential einsetzt und wesentlich flacher ansteigt.

Die für die Oberflächenrekombination notwendigen Elektronen können jedoch auch aus Oberflächenzuständen stammen, die auf diese Art und Weise zuerst entleert werden und so ein Einsetzen des Photostromes fast völlig verhindern können.

Im weiteren Verlauf wird dieser Bereich durch die Weiterreaktion der Löcher von der Oberfläche bestimmt. Als Reaktionspartner stehen zuerst zwei Wege zur Verfügung. Der bei den Halbleitern speziell für die technische Anwendung erwünschte Weg ist die Reaktion mit einem in der Lösung befindlichen Redoxsystem. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Redoxsystem 1. Ordnung bezüglich der Konzentration der Löcher an der Oberfläche und der Konzentration des Redoxsystems ist. Der zweite und unerwünschte Weg ist die Auflösung bzw. Korrosion des Halbleitermaterials. Die Anreicherung von Löchern an der Oberfläche führt zur Oxidation des Halbleiters und so zur Auflösung der Elektrode. In den meisten Fällen treten bei n-Halbleitern beide Reaktionswege nebeneinander auf, und man muß das Redoxsystem in großer Konzentration im Elektrolyten haben, damit die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Korrosionsgeschwindigkeit groß ist. Abbildung C 9 zeigt Photostrom-Spannungskurven von Galliumarsenid in neutraler Lösung. Bei einer

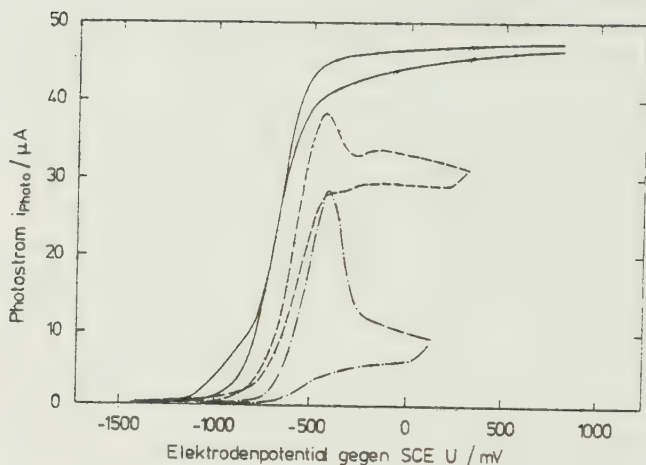


Abb. C 9: zeigt die Photostrom-Spannungskurven einer Galliumarsenidelektrode bei verschiedenen Konzentrationen von $K_4(Fe(CN)_6)$ in 0,1 m Na_2SO_4 -Lösung (durchgezogene Linie: 0,1 m; strichliert: 0,01 m; strichpunktirt: 0,001 m; 5 mV/s Voltgeschwindigkeit; Elektrodenfläche $s = 0,158 \text{ cm}^2$).

Konzentration von $10^{-3} \text{ m } K_4(Fe(CN)_6)$ durchläuft die Photostrom-Spannungskurve ein Maximum, was auf die Oxidation bestimmter Spezies bzw. auf die Auflösung der Elektrode hinweist. Das Absinken des Stromes jenseits des Maximums dürfte auf eine gebildete Deckschicht von Galliumoxid zurückzuführen sein. Erhöht man die Konzentrationen des Redoxsystems jedoch auf 0,1 m, so erhält man die übliche Strom-Spannungskurve, und es wird ebenfalls ein Sättigungsstrom erreicht. Das Redoxsystem ist in ausreichender Konzentration vorhanden, um mit der Korrosionsreaktion konkurrieren zu können.

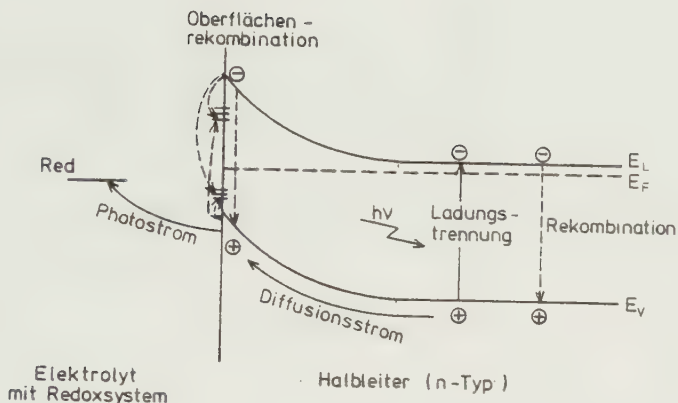


Abb. C. 10: zeigt schematisch die Prozesse, die das Aussehen der Photostromkurve beeinflussen (durchgezogene Kurven zeigen Prozesse, die zum Strom beitragen, gestrichelte zeigen Verlustmechanismen an).

D.0 Guinieraufnahmen

D.1 Zielsetzung

Nachdem die Kristallzucht einige Erfolge in der Züchtung von großen Kristallen brachte, galt es, eine Methode zu finden, die auf eine einfache Weise Aussagen über die Güte der Kristalle zuläßt. Röntgenographische Aufnahmen können eine gute Hilfe sein. Mit ihnen können Aussagen über den vollständigen Ablauf der Bildungsreaktionen gemacht werden.

Ein weiterer Aspekt ist dadurch gegeben, daß bei den Schichtgitterkristallen mehrere Polytypen in der Literatur erwähnt werden /12,92/. Diese Polytypen unterscheiden sich durch die Stapelfolge der einzelnen Schichten. Fertige Einkristalle lassen sich dementsprechend auf ihre Polytypie untersuchen.

Nicht zuletzt kann man aus den Röntgenaufnahmen die Gitterkonstanten bestimmen.

Einkristallaufnahmen sind bei den Schichtgitterkristallen nicht leicht anzufertigen, weil durch jede Präparationsmethode die weichen und biegsamen Schichten gestört werden. Die für Reihenuntersuchungen am bequemsten zu handhabende Methode ist wohl die Kristallpulveraufnahme. Da am Institut mehrere Apparaturen für Guinier Aufnahmen zur Verfügung standen, wurde diese Untersuchungsmethode ausgewählt.

D.2 Kameras

Die Guinier Aufnahmen sind an zwei verschiedenen Aufbauten gemacht worden.

Im ersten Aufbau wurde eine Röntgenröhre, die eine Kupferstrahlung liefert, verwendet. Durch einen Monochromator konnte die $\text{Cu K}\alpha_1$ -Linie herausgefiltert werden. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 1,5405$ Angström. Die eigentliche Kamera stammte von der Firma Huber. Die Kamerastellung erlaubte eine Aufnahme in asymmetrischer Durchstrahlung.

Durch diese Aufnahmetechnik konnten Beugungswinkel im Bereich von 0° bis etwa 60° untersucht werden.

Der Primärstrahl wurde am Anfang jeder Aufnahme auf den Film belichtet. Im Verlauf der eigentlichen Aufnahme wurde er durch eine Blende, die nach Aufnahme des Primärstrahles eingesetzt wurde, ausgeblendet. Für die Auswertung der Reflexe wurde der Abstand zum Primärstrahl ausgemessen. Es entsprachen 4 mm Abstand auf dem Film einem Beugungswinkel von einem Grad.

Für die Aufnahmen mit der zweiten Kamera wurde eine Kobaltröhre verwendet. Hier konnte ebenfalls mit einem Monochromator die $\text{K}\alpha_1$ -Linie herausgefiltert werden. Sie hat eine Wellenlänge von $\lambda = 1,7889$ Angström. Durch die kürzere Wellenlänge wird eine größere Auflösung im unteren Streuwinkelbereich erreicht. Die Kamera stammte von der Firma AEG-Telefunken. Auch hier wurden

die Proben mit asymmetrischer Durchstrahlung aufgenommen.

Im Gegensatz zur ersten Aufnahmemethode wurde hier der Primärstrahl von Anfang an ausgeblendet. Stattdessen wurde anstelle der eigentlichen Probe ein Kupferpräparat 10 Minuten lang belichtet. Eine Aufnahme der Schichtgitterkristalle dauerte in der Regel 2-3 Stunden. Durch den großen Streufaktor des Kupfers reichte jedoch hier die kurze Belichtungszeit aus, um die Reflexe deutlich auf dem Film erscheinen zu lassen. In dem Winkelbereich, der aufgenommen werden konnte (0° C bis 55° C), zeigen sich drei Kupferreflexe. Diese dienten somit als innerer Standard. Die Reflexe haben folgende Daten:

hkl: 1 1 0 ϑ : $25,374^\circ$ d: 2,09 Å

hkl: 2 0 0 ϑ : $29,657^\circ$ d: 1,81 Å

hkl: 2 2 0 ϑ : $44,409^\circ$ d: 1,28 Å

Außerdem konnte die Schärfe der Reflexe mit den Kupferlinien verglichen werden. Es war zu erwarten, daß die Linien der Schichtgitter eine gewisse Unschärfe zeigen sollten. Diese Unschärfe kann von einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung stammen.

Nicht alle Kristalle der Proben haben die exakt gleiche Gitterkonstante. Dies sollte alle Reflexe gleichmäßig betreffen. Eine weitere Ursache für eine Unschärfe der Linien kann in einer Veränderung des Schichtabstandes liegen. Dieser Schichtabstand ist durch äußere Parameter beeinflussbar. Interkalation stellt zum Beispiel einen solchen Parameter dar. Diese Veränderung sollte

jedoch dann nur die 001 Reflexe beeinflussen.

Die beiden Aufbauten hat mir Herr Dr. W. Vogel freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Herr Dr. Vogel hat mir ebenfalls bei der Auswertung mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

D.3 Präparation der Proben

Für Guinier Aufnahmen werden die Probenmaterialien in der Regel im Mörser zerkleinert und anschließend eventuell gesiebt. Diese Methode ist bei den Schichtgitterkristallen nicht anwendbar. Die bisher bedeutendste technische Anwendung der Schichtgittermaterialien besteht in der Verwendung als Schmiermittel /4,5,6/. Durch eine Behandlung im Mörser würden die Kristalle nur zerrieben werden. Eine mögliche Unterscheidung nach Polytypen wäre dann gewiß nicht mehr möglich. Die Röntgenuntersuchungen sollten aber auch für die Einkristalle relevante Ergebnisse liefern. Es muß also soweit wie möglich eine Störung der Stapelfolgen vermieden werden. Hier kam uns jedoch die leichte Spaltbarkeit der Kristalle zu Hilfe. Von den bei der Kristallzucht erhaltenen Blöcken wurden vorsichtig mit einem Spatel Kristallbruchstücke abgekratzt. Die so erhaltenen kleinen Kristalle wurden für die Untersuchungen verwendet.

Sie wurden dazu auf eine im Probenträger befestigte Polyethylenfolie gestreut. Die Polyethylenfolie war sehr dünn ($3 \mu\text{m}$), damit durch sie keine störenden Reflexe entstehen. Auf dieser Folie wurden die Kristalle mit einer UHU-Acetonlösung fixiert.

D.4 Ergebnisse

Im folgenden sollen die eigenen Ergebnisse mit denen der Literatur verglichen werden.

D.4.1 Auswertung

Bei der Auswertung der Filme sind einige Dinge zu beachten. Durch die Entwicklung und die anschließende Trocknung ist der Film einer Schrumpfung unterworfen. Die in der Literatur empfohlene Auswertung des $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Doubletts entfällt, da mit monochromatischer Strahlung gearbeitet wurde. Aus diesem Grunde sind für die Bestimmung der Gitterkonstanten keine besonders genauen Werte zu erwarten. Will man jedoch nur z.B. den Einfluß eines unterschiedlichen Transportgases nachweisen, so spielt die Schrumpfung des Filmes hierbei keine Rolle. Es werden nur Filme, die der gleichen Schrumpfung unterliegen, verglichen.

Eine weitere Ursache für Fehler liegen dem Meßprinzip zugrunde. Bei Pulveraufnahmen wird bei kleinen Winkeln ein Fehler gemacht, der allerdings bei 90° gegen Null geht. Wollte man alle Reflexe präzise auswerten, müßte man eine Extrapolation auf 90° vornehmen.

Die Aufnahmen mit einem Kupferstandard haben dagegen den Vorteil, daß in den Aufnahmen Linien mit bekanntem Winkel zu finden sind. Diese Reflexe beinhalten ebenfalls sämtliche Fehler. Man wählt also bei der zu untersuchenden Substanz Linien aus, die nahe bei den Kupferstandardlinien liegen. Durch den geringen Abstand wird auch der Fehler konstant bleiben. Man erhält deshalb auch genauere Winkelwerte.

Bei den Probefilmen mit eingebündeltem Primärstrahl wurde der Abstand vom Primärstrahl mit einem Lineal bzw. mit einer Schublehre ausgemessen.

Aus der ASTM-Kartei wurden die Gitterdaten der Substanzen ent-

nommen. Mit einem Programm, das mir Herr Dr. Vogel zur Verfügung stellte, wurden die zu erwartenden Winkel der Reflexe berechnet. Durch Vergleich mit dieser Liste konnten die Beugungslinien indiziert werden.

Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden diese Daten mit einem entsprechenden Programm des X-RAY-Programmpaketes verarbeitet. Dieses Programm führt die oben erwähnte Extrapolation durch.

Bei den Filmen mit einem Kupferstandard wurde der Abstand zu den Kupferlinien mit einer Schublehre bestimmt. Die Indizierung erfolgte wie oben.

Die Gitterkonstanten wurden mit einem eigenen Programm berechnet. Dieses Programm erzeugt um einen eingegebenen Startwert für die Gitterkonstanten Zufallszahlen. Mit diesen Zahlen werden die Reflexe nach folgenden Formeln zurückgerechnet und der relative Fehler bestimmt.

Formeln zur Berechnung der Winkel:

Orthorhombisch:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (D 1)$$

Hexagonal:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (D 2)$$

Monoklin:

$$\sin^2 \vartheta = -\frac{\lambda^2}{4V^2} -$$

$$(h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 - 2lh ab^2 \cos \beta) \quad (D 3)$$

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 \sin \beta \quad (D 3a)$$

Wobei mit ϑ der Winkel der Reflexe, mit λ die Wellenlänge der Strahlung, mit a , b , und c die Gitterkonstanten, mit β der Winkel der c -Achse zur a - b Ebene, mit h , k und l die Millerschen Indizes der Schichten und mit V das Volumen der Einheitszelle bezeichnet werden.

Weichen die erzeugten Zahlen sehr von dem Startwert ab, so wird der Startwert entsprechend verschoben, und in diesem neu entstandenen Fenster werden die Zahlenwerte verbessert. Die Rechnung wird abgebrochen, wenn die Summe der relativen Fehler nicht mehr kleiner wird und sich kein Parameter an dem Rand des Fensters bewegt hat. Dieses Verfahren konvergiert sehr gut. Nach etwa 2500 Zufallszahlen ändert sich der Zahlenwert für eine Gitterkonstante nur noch in der zweiten Stelle hinter dem Komma. In dieser Größenordnung dürfte auch der durch die Meßmethode begründete Fehler liegen.

D.4.2 MoS₂

Vom Molybdändisulfid sind in der Literatur mehrere Polytypen beschrieben. Diese Polytypen unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Schichtenfolge. In der Natur scheinen zwei mögliche Modifikationen vorzukommen /93,94/. Die eine Form erweist sich als hexagonal und wird mit 2 H-MoS₂ bezeichnet. Die andere Form ist rhomboedrisch und wird mit 3 R-MoS₂ bezeichnet. Durch unter-

schiedliche Herstellungsmethoden können beide Formen synthetisch hergestellt werden /12,14,15/. Von Takeuchi und Nowacki werden weitere mögliche Polytypen theoretisch diskutiert /92/. Beobachtet sind jedoch bisher nur die beiden oben erwähnten Formen.

Durch die oben beschriebene Präparationsmethode war nicht zu erwarten, daß zwischen den beiden Formen unterschieden werden kann. Wie jedoch die in Abb. D 1 gezeigten Aufnahmen ergeben, lassen sich in einem Fall alle Reflexe der rhomboedrischen Form des Molybdändisulfid zuordnen. Die zweite Aufnahme zeigt eine Mischung aus beiden Polytypen. Da sich die rhomboedrische Form ungestört darstellen ließ, kann man vermuten, daß die Präparationsmethode die Kristalle weniger stört als zuerst angenommen. Deshalb werden die Einkristalle auch entweder in der hexagonalen oder in der rhomboedrischen Modifikation vorliegen.

Von Molybdändisulfid lagen auch mehrere mineralische Proben vor, die ebenfalls untersucht wurden. Die beiden Proben, die aus Korea und aus Norwegen stammten, zeigten nur Reflexe, die auf den 2-H Polytyp hinweisen. Eine weitere Probe, die aus Peru stammte, zeigte Reflexe, die sich auf die hexagonale und rhomboedrische Form zurückführen lassen. Die Reflexe der 3-R Form waren in dieser Probe wesentlich stärker und schärfer als die anderen. Es wird sich in der Hauptsache um rhomboedrisches Material handeln.

Gitterdaten:

Kristallstruktur: rhomboedrisch

Punktgruppe: C_{3v}^5 -R3m

a = 3,166 Å	c = 18,41 Å	/94,92/
a = 3,17 Å	c = 18,375 Å	/14/
a = 3,159 Å	c = 18,308 Å	/eigene Messung/
a = 3,166 Å	c = 18,588 Å	/eigene Messung/



Abb. D 1: Vergleich zweier Guinieraufnahmen von MoS_2 mit einer Aufnahme von WS_2 . Die linke Aufnahme zeigt reines 3 R- MoS_2 . Die mittlere zeigt eine Mischung von 2 H- und 3 R- MoS_2 und die rechte zeigt eine Aufnahme von WS_2 , das hier nur in einer 2 H-Struktur existiert. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe der ASTM-Kartei.

Kristallstruktur: hexagonal
 Punktgruppe: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$

$a = 3,16 \text{ \AA}$	$c = 12,32 \text{ \AA}$	/94/
$a = 3,152 \text{ \AA}$	$c = 12,305 \text{ \AA}$	/eigene Messung/
$a = 3,163 \text{ \AA}$	$c = 12,431 \text{ \AA}$	/eigene Messung/

D.4.3 MoSe₂

Von Molybdänselenid sind ebenfalls eine hexagonale und eine rhomboedrische Modifikation bekannt. Allerdings wird die rhomboedrische Form nur durch extreme Reaktionsbedingungen hergestellt (40 kBar, 1500° C) /95/. Bei unseren Herstellungsbedingungen ist nur die hexagonale Form zu erwarten.

Kristallstruktur: hexagonal
 Punktgruppe: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$

$a = 3,288 \text{ \AA}$	$c = 12,92 \text{ \AA}$	/96,16/
$a = 3,280 \text{ \AA}$	$c = 12,88 \text{ \AA}$	/eigene Messung/

Kristallstruktur: rhomboedrisch
 Punktgruppe: $C_{3v}^5 - R3m$

$a = 3,292 \text{ \AA}$	$c = 19,392 \text{ \AA}$	/17,77/
-------------------------	--------------------------	---------

D.4.4 MoTe_2

Die eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur des Molybdäntellurides ist nicht ganz ohne Probleme. Revolinsky und Beerntsen /97/ berichten von einem Phasenübergang zwischen zwei verschiedenen Modifikationen. Beide sollen eine Schichtgitterstruktur haben. Die bei tieferen Temperaturen gezüchtete halbleitende Phase läßt sich hexagonal indizieren. Die andere Phase hat eine monokline Kristallstruktur, sie ist jedoch der hexagonalen sehr ähnlich.



Abb. 10 ?

Die linke Aufnahme zeigt MoTe_2 , das aus den Elementen synthetisiert wurde. Die große Anzahl von Linien weist auf eine niedrige Symmetrie. In der Mitte ist MoTe_2 mit Schichtgitterstruktur, das aus einer Kristallzucht mit Transportgas erhalten wurde, zu sehen. Rechts ist zum Vergleich eine Aufnahme von WSe_2 zu sehen, das eine hexagonale Kristallstruktur repräsentiert.

Die aus den Elementen gewonnenen Ausgangssubstanzen für die Kristallzucht zeigen in ihren Röntgenspektren eine Vielzahl von Linien. Dies weist auf eine geringe Symmetrie hin. Tatsächlich läßt sich eine große Anzahl der Linien monoklin indizieren. Ein Teil der Linien läßt sich jedoch auch hexagonal indizieren. Durch die eventuell zu hohe Reaktionstemperatur ist es durchaus möglich, daß eine Mischung der beiden in der Literatur erwähnten Modifikationen entstanden ist.

Die Kristalle, die nach einer Kristallzucht mit Transportgas erhalten wurden, ließen sich alle eindeutig hexagonal indizieren. Es handelt sich hier eindeutig um die halbleitende Modifikation.

Abb. D 2 zeigt einen Vergleich der beiden erhaltenen MoTe_2 -Aufnahmen mit einer Aufnahme von WSe_2 , das eindeutig eine hexagonale Struktur repräsentiert.

Kristallstruktur: hexagonal
 Punktgruppe: $D_{6h}^{4-}P6_3/mmc$

$a = 3,52 \text{ \AA}$	$c = 13,96 \text{ \AA}$	/98/
$a = 3,52 \text{ \AA}$	$c = 13,92 \text{ \AA}$	/eigene Messung/
$a = 3,513 \text{ \AA}$	$c = 14,056 \text{ \AA}$	/eigene Messung/

Kristallstruktur: Monoklin

Punktgruppe: $C_{2h}^{2-}P2_1/m$

$a = 6,33 \text{ \AA}$	$b = 3,469 \text{ \AA}$	$c = 13,86 \text{ \AA}$
$\beta = 93^\circ 55'$		/48/
$a = 6,327 \text{ \AA}$	$b = 3,80 \text{ \AA}$	$c = 13,85 \text{ \AA}$
$\beta = 93,25^\circ$		/eigene Messung/

D.4.5 WS_2

Wolframdisulfid kommt ebenfalls wie Molybdändisulfid in der Natur vor /12/. Es scheint so, als würde Wolframsulfid (Tungstenit) natürlich nur als hexagonale Modifikation vorkommen /94/.

In synthetischem Material kann anhand der Röntgenbeugungsdiagramme sowohl die hexagonale als auch die rhomboedrische Form nachgewiesen werden. Unsere Aufnahmen zeigten sehr oft ein Gemisch aus beiden Formen.

Kristallstruktur: hexagonal
 Punktgruppe: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$

$a = 3,176 \text{ \AA}$ $c = 12,397 \text{ \AA}$ /94/

$a = 3,15 \text{ \AA}$ $c = 12,32 \text{ \AA}$ /eigene Messung/

Kristallstruktur: rhomboedrisch
 Punktgruppe: $C_{3v}^5 - R3m$

$a = 3,16 \text{ \AA}$ $c = 18,35 \text{ \AA}$ /eigene Messung/

D.4.6 WSe_2

Von Wolframselenid existiert nur eine hexagonale Modifikation.

Kristallstruktur: hexagonal
 Punktgruppe: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$

$a = 3,282 \text{ \AA}$ $c = 12,937 \text{ \AA}$ /99,16/

$$a = 3,29 \text{ \AA} \quad c = 12,96 \text{ \AA} \quad /eigene \text{ Messung}/$$

D.4.7 WTe_2

In der Literatur ist bisher von Wolframtellurid nur eine Schichtgitterkristalle bildende Modifikation bekannt. Knop und Haraldsen /100/ beschrieben als erste die Kristallstruktur. Sie weicht von der Struktur der anderen Chalkogenide ab. Sie wird mit orthorhombisch angegeben.

Die von uns hergestellten Schichtgitterkristalle ließen sich ebenfalls orthorhombisch indizieren.

Es konnte jedoch bei höheren Temperaturen eine weitere Modifikation hergestellt werden. Abb. D 3 zeigt einen Vergleich der beiden Röntgenbeugungsdiagramme. Man sieht deutlich, daß ein Teil der Linien in beiden Spektren auftaucht. In der Aufnahme der Schichtgitterverbindung lassen fast alle Linien orthorhombisch indizieren. Ein Teil der Linien, die der orthorhombischen Struktur zuzuordnen sind, tauchen auch in der zweiten Aufnahme auf. Diese Linien sind jedoch wesentlich unschärfer. Dies deutet auf eine oben erwähnte Aufweitung der Gitterkonstanten durch eine Veränderung der Stöchiometrie hin.

Die übrigen starken Linien lassen sich dem reinen Tellur zuordnen. Es wird sich demnach um eine Tellurüberschußverbindung handeln. Es läßt sich somit aus den Röntgenspektren nicht eindeutig eine neue Modifikation nachweisen.

Jedoch sollte noch erwähnt werden, daß die Tellurlinien ihren Ursprung in der Präparationsmethode haben können. Wie Kabashima /101/ zeigte, ergeben sich bei der Kristallzucht drei Wachstumsbereiche. In einem befindet sich die Ausgangssubstanz, im zweiten wachsen die Kristalle, und im dritten schlägt sich überschüssiges Tellur nieder. Diese Dreiteilung war bei unserer Kristallzucht nicht eindeutig zu identifizieren. Aus diesem Grund kann überschüssiges Tellur in die Probe gelangt sein.



Abb. D 3

zeigt einen Vergleich der beiden WTe_2 -Aufnahmen. Die rechte Aufnahme zeigt die Schichtgitterverbindung. Links ist eine Aufnahme des polykristallinen Materials zu sehen. Deutlich sind die Tellur-Linien zu sehen. Die Indizierung erfolgte nach der ASTM-Kartei.

Kristallstruktur: orthorhombisch
 Punktgruppe: D_{2h}^{13} Pmm

a = 3,490 Å	b = 6,277 Å	c = 14,07 Å	/28,100/
a = 3,48 Å	b = 6,31 Å	c = 14,09 Å	/eigene Messung/

D.5 Zusammenfassung

Die Guinier Aufnahmen sollten Aufschluß über die Zusammensetzung und Kristallinität der in der Kristallzucht hergestellten Substanzen geben.

Die aus den Elementen hergestellten Verbindungen zeigten schon scharfe Reflexe, was auf eine gute kristalline Eigenschaft schließen läßt. In den Aufnahmen konnten ebenfalls keine Reflexe der Elemente nachgewiesen werden. Die Reaktion ist demnach -nach dem oben genannten Zeitraum -vollständig abgeschlossen.

Bei den Sulfiden sollten je nach Herstellungsart verschiedene Polytypen erhalten werden. Die Ergebnisse weisen daraufhin, daß dies für die Transportreaktion nicht uneingeschränkt gelten kann. Die Aufnahmen zeigten, daß bei verschiedenen Proben die hexagonale Form bzw. die rhomboedrische Form allein auftreten können. Andere Proben ergaben ein Gemisch aus hexagonaler und rhomboedrischer Modifikation. Da in beiden Fällen die Linien scharf waren, kann eine Erzeugung der einen speziellen Form durch die Präparation der Proben ausgeschlossen werden. Vielmehr werden die Einkristalle entweder hexagonal oder rhomboedrisch sein. Durch die Probenpräparation kommen auf diese Weise unterschiedliche Polytypen in die Probe.

Durch die Vielfalt der Polytypen, die es beim Molybdändisulfid gibt, sollte bei dieser Substanz ein Einfluß des verwendeten Transportgases zu erkennen sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die in Abb. D 1 gezeigten Proben sind beide mit Chlor als

Transportgas entstanden. Die Erscheinung von verschiedenen Polytypen ist wohl von anderen Parametern abhängig (siehe Kapitel Kristallzucht).

Die Selenide kristallisierten eindeutig in der hexagonalen Form. Hierdurch werden die Selenide für eine technische Anwendung prädestiniert sein, da es keine Probleme mit unterschiedlichen Modifikationen gibt. Eine Kristallzucht ergibt immer Kristalle derselben Zusammensetzung.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Filmaufnahmen ist zu ungenau, um den eventuellen Einfluß des Transportgases sichtbar zu machen. Es ist leicht vorstellbar, daß die verwendeten Halogenatome sich zwischen den Schichten einlagern können. Diese dafür erforderliche Aufweitung mußte aus den Spektren, insbesondere aus den 001-Reflexen zu ersehen sein.

Die Beugungsdiagramme des Molybdäntellurids ließen sowohl eine Indizierung als hexagonale Kristallstruktur als auch eine Indizierung als monokline Kristallstruktur zu. Die Aufnahmen zeigten deutlich mehr Linien als die der Sulfide und Selenide, so daß hier eine geringere Symmetrie vorliegt. Es ist sogar möglich, daß es hier wie bei den Sulfiden mehrere Polytypen gibt, die sich jedoch nicht nur durch eine Änderung der Stapelfolge ergeben. Die bei der Kristallzucht erhaltenen Kristalle zeigten deutlich eine höhere Symmetrie und ließen sich auch hexagonal indizieren.

Betrachtet man das Wolframtellurid, so ließen sich hier die Schichtgitterkristalle orthrhombisch indizieren. Die Kristallstruktur des Molybdäntellurids stellt demnach einen Übergang zwischen den beiden extremen Kristallstrukturen dar.

E.0 Wolframtellurid

E.1 Bisherige Ergebnisse

Wolframtellurid hat bisher nicht sonderlich im Interesse der Forschung gestanden. Es sind nicht viele Daten über diese Substanz bekannt. Elektrochemische Untersuchungen dieser Substanz wurden meines Wissens noch nicht durchgeführt.

Goldschmidt /102/ berichtete 1919 zum ersten Male von Wolframtellurid als Schichtgitterverbindung vom Typ des Molybdändisulfids.

Morette /27/ ist einer der ersten, der sich mit den Tellurverbindungen des Wolframs und des Molybdäns beschäftigt hat. Er stellt die Verbindung Te_2W (Bezeichnung von Morette) aus den Elementen in einer Quarzglasampulle bei Temperaturen bis 735°C her. Am Ende der Bildungsreaktion wurde überschüssiges Tellur abdestilliert.

Unter dem Mikroskop erweist sich die entstandene Substanz als hexagonal. Auf einem aufgeführten Foto ist die Schichtgitterstruktur zu erkennen. Es wird ein Röntgenspektrum der Substanz, jedoch ohne die genaue Kristallstruktur zu bestimmen, abgebildet. Es wird ebenfalls beschrieben, daß die Stöchiometrie sich je nach der Herstellungstemperatur in gewissen Grenzen ändert.

Die Dichte wird mit $9,44 \text{ g cm}^{-3}$ angegeben. Von den physikalischen Eigenschaften wird weiter nur die diamagnetische Suszeptibilität mit $\chi = -0,172 \times 10^{-6}$ angegeben.

Eine Bestimmung der Kristallstruktur gelang 1956 Knop und Haraldsen /100/. Sie hatten dafür einen Einkristall aus einem polykristallinen Pulver zur Verfügung (Daten siehe Kapitel Guinier Aufnahmen).

Brixner berichtet 1961 über eine ganze Reihe von Selen und Tellurverbindungen und unter anderem auch über Wolframtellurid. Die Bildungsreaktion wird ebenfalls in einer Quarzampulle bei 600°C - 700°C durchgeführt. Anschließend erfolgt eine Transportreaktion mit Brom entlang eines Temperaturgefälles von 900°C nach 700°C . Eine vermutliche Kristallstruktur wird angegeben (siehe hierzu auch Kapitel "Guinier Aufnahmen").

Es werden neben der Dichte ($9,49 \text{ g cm}^{-3}$ kristallographisch bzw. $9,4 \text{ g cm}^{-3}$ pyknometrisch) auch elektrische Eigenschaften erwähnt. Der elektrische Widerstand wird zu $2,87 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ bestimmt. Der Seebeck-Koeffizient zeigt eine Temperaturabhängigkeit, wobei das Vorzeichen wechselt. Von einem n-Typ bei Temperaturen unterhalb 90°C wechselt es zu einem p-Typ. Die meisten Messungen wurden mit polykristallinem, gesintertem Material durchgeführt. Es wurde eine Richtungsabhängigkeit der Messung bemerkt, die auf eine Anisotropie der Materialien zurückzuführen ist.

Wolframtellurid wird von dem Autor weder als Halbleiter noch als metallisch leitend eingestuft.

1966 werden von Kabashima /101/ die elektrischen Eigenschaften von Wolframtellurid untersucht. Die Präparationsmethode entspricht etwa der von Brixner. Auch dieser Autor vermerkt eine Vorzeichenumkehr der thermoelektrischen Kraft. Die Umwandlungstemperatur wird jedoch mit 60 K angegeben. Hieraus ergibt sich eine Diskrepanz zu den Hall-Messungen, die ebenfalls von Kabashima durchgeführt wurden. Das Vorzeichen des Hallkoeffizienten ist über den ganzen, untersuchten Temperaturbereich (77 K bis 600 K) negativ.

Die so erhaltenen Ergebnisse werden durch den Beitrag von drei Ladungsträgern zur Leitfähigkeit erklärt. Dies sind Elektronen, leichte Löcher und schwere Löcher. Es wird ein Modell durchgerechnet, das zwischen den Elektronen und den schweren Löchern eine Bandlücke von $-0,005 \text{ eV}$ und zwischen den Elektronen und den leichten Löchern eine Bandlücke von $0,075 \text{ eV}$ ergibt.

Ein merklicher Beitrag der schweren Löcher sollte nur bei tiefen Temperaturen vorhanden sein. Für elektrochemische Untersuchungen sollte daher eine Bandlücke von $0,075 \text{ eV}$ angenommen werden. Diese kleine Bandlücke ist natürlich leicht durch thermische Anregung zu überwinden. Somit ist die relativ gute Leitfähigkeit des Wolframtellurids zu erklären.

Pohl und Böhm /103/ melden 1971 ein Patent an, in dem Wolfram-

tellurid als Zusatz, neben anderen Schichtgitterverbindungen, für Brennstoffelektroden verwendet wird.

Darauf beschränken sich auch die bisher genutzten technischen Anwendungen der Substanz.

E.2 Experimentelles

Elektrochemische Messungen sind in dem in Kapitel C beschriebenen Meßaufbau durchgeführt worden. Die Kristalle waren ebenfalls auf den üblichen Halterungen montiert. Von der Hochtemperaturmodifikation wurde ein polykristalliner Block herausgesägt und dann als Elektrode präpariert.

Für Messungen der Leitfähigkeit der Kristalle wurde ein Mikromanipulator mit vergoldeten Spitzen, die den Kontakt herstellten, verwendet. Es wurden Strommessungen bei kontinuierlich veränderbarer Spannung aufgenommen und aus der Steigung der sich ergebenden Geraden der Widerstand bestimmt.

E.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben für alle Proben einen Widerstand von der Größenordnung von 10 bis 60 Ohm. Es zeigte sich, daß die Kontakte mit den Metallspitzen keinen optimalen Kontakt darstellen. Um goldbedampfte Anschlußstellen herzustellen, waren die Schichtgittereinkristalle zu klein. Die Schichtgittereinkristalle zeigten nur eine unmerkliche Anisotropie. Die Widerstandsmessung entlang den Schichten und senkrecht zu den Schichten ergaben annähernd die gleichen Werte.

E.4 Elektrochemische Messungen

Für eine elektrochemische Untersuchung geben Strom-Spannungskurven wichtige Aufschlüsse. Im folgenden sollen die Strom-Span-

nungskurven der beiden Modifikationen verglichen werden. Es ist dabei zu beachten, daß es sich bei der einen Probe um polykristallines Material und bei der anderen um Einkristalle handelt.

E.4.1 Strom-Spannungskurven

Die Strom-Spannungskurven der beiden Materialien unterscheiden sich ganz erheblich. Auch ist ein deutlicher Einfluß des pH-Wertes bzw. der Kationen zu erkennen. Zuerst soll das Verhalten in sauren Lösungen betrachtet werden.

E.4.2 Saure Lösungen

Abb. E 1 zeigt das Strom-Spannungsverhalten der polykristallinen Elektrode in schwefelsaurer Lösung. Es ist deutlich ein breiter stromloser Bereich von -500 mV/SCE bis + 400 mV/SCE zu erkennen. Bei kathodischer Polarisierung ist ein Reduktionsstrommaximum zu erkennen. Es wird sich hierbei um die Reduktion zum elementaren Tellur handeln. Das starke Ansteigen des Stromes bei weiterer Polarisierung in kathodischer Richtung dürfte auf die Entwicklung von Wasserstoff zurückzuführen sein. An Tellurelektroden ist zwar auch die Entwicklung von H_2Te_2 beobachtet worden /104/, jedoch dürfte das entsprechende Potential bei etwa - 1,0 V liegen /60/.

Die Herkunft des anodischen Stromes ist weitaus schwieriger zu klären. Durch Vergleich mit einer Platinelektrode kann die Sauerstoffentwicklung ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist eine Auflösung der Elektrode.

In diesem Potentialbereich ist folgende Reaktionsgleichung wahrscheinlich:



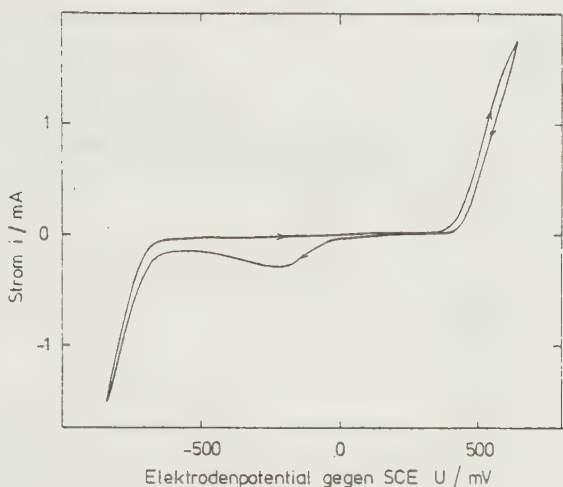


Abb. E 1: Strom-Spannungskurve der polykristallinen Probe in 0,1 m H_2SO_4 . (10 m V/s Voltgeschwindigkeit, Elektrodenoberfläche $s = 0,15 \text{ cm}^2$)

Dieses TeO_2 ist ein amphoterer Oxid, das in saurer oder alkalischer Lösung als Tellurit in Lösung gehen wird. Für diese Reaktion wird ein Standardredoxpotential von $E^\circ = 0,593 \text{ V} / 60/$ angegeben.

Ganz anders ist jedoch das Verhalten der Schichtgittereinkristalle in schwefelsaurer Lösung. Abb. E 2 zeigt dieses unterschiedliche Verhalten.

Ein steiler Anstieg des Stromes ist nur in kathodischer Richtung zu erkennen. Er wird auch hier auf die Entwicklung von Wasserstoff zurückzuführen sein. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist ein Reduktionsstrommaximum im gleichen Potentialbereich wie bei dem polykristallinen Material.

Jenseits von 0 Volt/SCE sehen die Kurven sehr unterschiedlich aus. Es sind deutlich mindestens drei Strommaxima zu erkennen. Sie liegen bei + 450 mV/SCE, + 600 mV/SCE und + 800 mV/SCE. Diesen Potentialwerten kann man die Oxidation des Tellurs zu den

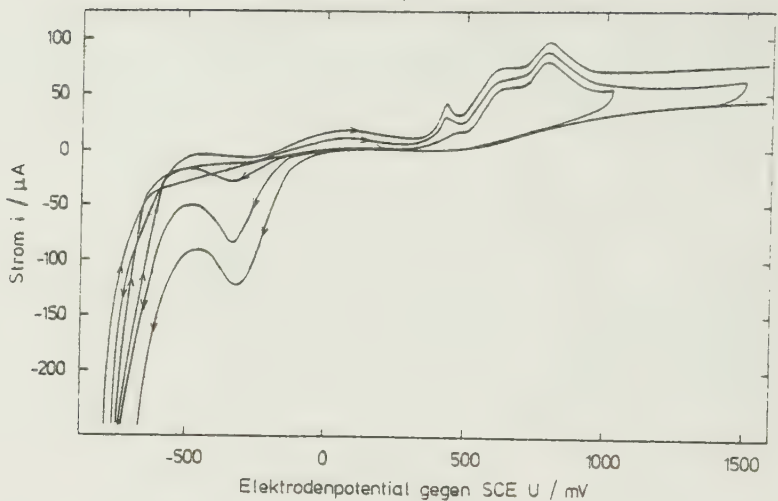
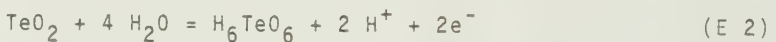


Abb. E 2: Strom-Spannungskurve der Schichtgitterkristalle von WTe_2 in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$, Elektrodenflächen $s = 0,15 \text{ cm}^2$

Oxidationsstufen +2, +4 und +6 zuordnen. Für folgende Reaktionsgleichung



wird ein Redoxpotential von $1,02 \text{ V} / 60/$ angegeben. Diese Potentialwerte gemäß den Gleichungen E 1 und E 2 stimmen ausgezeichnet mit den oben genannten Werten der Strommaxima überein.

Weiterhin bemerkenswert ist das Ausbleiben der Wasseroxidation. Jenseits von 1000 mV/SCE stellt sich ein konstanter Strom ein. Dieser Strom von etwa $100 \mu \text{ Ampere}$ ist auch für größere anodische Polarisation konstant. Selbst bei anodischen Spannungen bis zu $4,5 \text{ V}$ konnte kein Durchbruch bzw. ein weiteres Ansteigen des Stromes beobachtet werden. Dies weist auf die Bildung einer Deckschicht hin, wie man sie zum Beispiel vom Titan her kennt,

hin.

Ein Mechanismus, wie man ihn bei der Passivierung von Metallen (z.B. Eisen oder Nickel) her kennt, kann durch das Fehlen des Durchbruches ausgeschlossen werden. Diese Deckschicht ist aber offensichtlich nicht isolierend, denn bei Umkehrung des Potentialvorschubes geht der Strom nicht auf Null zurück oder wechselt gar das Vorzeichen, sondern sinkt auf etwa die Hälfte ab.

Eine wahrscheinlich zutreffende Erklärung des anodischen Stromes wäre eine Auflösung der Deckschicht mit einer anschließenden konstanten Nachbildung.

Als Substanzen für diese Deckschicht kommen verschiedene Oxide des Tellurs oder Wolframs in Betracht. Dadurch erklärt sich auch das bei etwa -300 mV/SCE auftretende Strommaximum. Es wird damit die Reduktion zu elementarem Tellur sein.

Eine weitere Bestätigung dieser Tatsache liegt darin, daß die Höhe des Strommaximums vom Umkehrpunkt auf der anodischen Seite abhängig ist. Bei konstant gehaltenem Umkehrpunkt steigt der Maximalwert zuerst weiter an, um dann nach 2-3 Durchläufen konstant zu bleiben. Eine anschließende Erhöhung des Potentials bewirkt daraufhin ein Ansteigen des Maximums und anschließender Konstanz bei Durchläufen in demselben Potentialbereich. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Elektroden beruht also auf der unterschiedlichen Morphologie. Die oxidische Deckschicht wird sich auf den Einkristallen epitaktisch bilden und diese so vor der Korrosion schützen. Bei der polykristallinen Elektrode ist dies nicht möglich.

E.4.3 Neutrale Lösungen

Ein nicht so drastisch unterschiedliches Verhalten zeigen die Substanzen in neutraler Lösung. Die Schichtgitterverbindung zeigt auch hier bei anodischer Polarisierung, wenn auch weit schwächer, die drei Strommaxima. Anschließend kehrt der Strom zu einem Wert zurück, der auch hier über weite Bereiche konstant bleibt. Jedoch bei Umkehr des Potentialvorschubes geht der

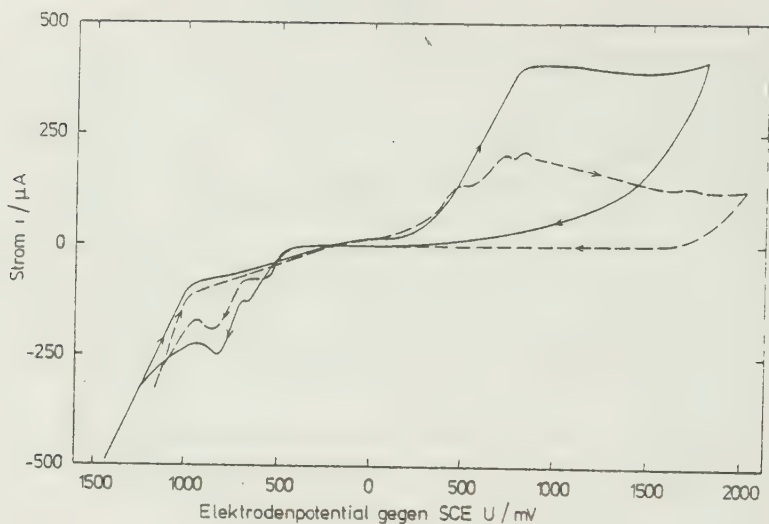


Abb. E 3: Die Abbildung zeigt einen Vergleich der polykristallinen Probe und der Schichtgitterkristalle in 0,1 m NaClO_4 . (jeweils 10 m V/s Voltgeschwindigkeit) - gestrichelte Kurve: Schichtgittereinkristalle; durchgezogene Kurve: polykristalline Probe; Elektrodenflächen $s = 0,15 \text{ cm}^2$

Strom nahezu auf Null zurück. In kathodischer Richtung ist wieder die Abscheidung von Tellur bzw. die Wasserstoffentwicklung zu erkennen.

In dieser Lösung zeigt auch das polykristalline Material ein ähnliches Verhalten. Die kathodischen Ströme sind nahezu identisch. In anodischer Richtung fehlen die ausgeprägten Maxima, jedoch stellt sich auch hier ein potentialunabhängiger konstanter Strom ein. Die Höhe dieses Stromes ist jedoch abhängig von dem maximalen anodischen Umkehrpunkt des Potentials.

Dieses ähnliche Verhalten der beiden Materialien läßt sich wohl am ehesten mit der Bildung eines leitfähigen, vielleicht sogar halbleitenden Oxides erklären.

Aus der Stellung des Tellurs im Periodensystem wird sofort klar, daß die Oxide des Tellurs amphoter sind. Sie werden sich also in

starken Säuren und starken Laugen lösen.

In saurer Lösung geschah dies offensichtlich beim polykristallinen Material, so daß der Strom ständig ansteigen konnte. Durch die Kristallstruktur des anderen Materials wird sich an den reaktiven Stellen ein Oxid gebildet haben, was den Gesamtkristall vor einer schnellen Auflösung bewahrte.

E.4.4 Alkalische Lösungen

Dennoch sieht das Verhalten in 0,1 m Natronlauge überraschenderweise ganz anders aus. Die in den anderen Lösungen gezeigte Struktur ist hier nicht zu erkennen. Bei den Schichtgit-

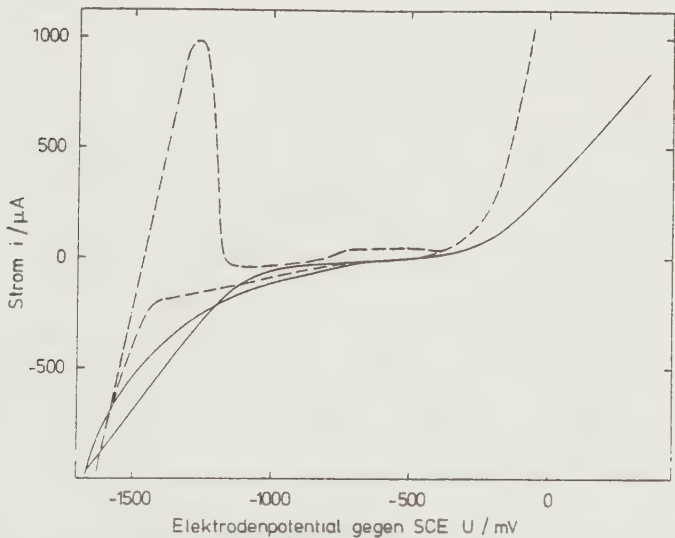


Abb. E 4: Strom-Spannungskurven der beiden unterschiedlichen WTe_2 -Elektroden in 0,1 m NaOH. (10 m V/s Voltgeschwindigkeit) - gestrichelte Kurve: Schichtgittereinkristalle; durchgezogene Kurve: polykristalline Elektrodenflächen
 $s = 0,15 \text{ cm}^2$

terkristallinen folgt bei positiver Potentialrichtung unmittelbar auf die Wasserstoffentwicklung ein Strommaximum. So ein Verhalten ist bei der Desorption von Wasserstoff, von Platin- und Palladiumoberflächen her bekannt.

Dieser Prozess sollte jedoch auch in sauren Lösungen zu beobachten sein. Es wird sich hier vielmehr um eine Interkalation von Na-Ionen in das Schichtgitter handeln, die bevorzugt in alkalischer Lösung abläuft.

Die Strom-Spannungskurve der polykristallinen Kurve zeigt interessanter Weise eine geringere Steigung als die der Schichtgittereinkristalle.

Da die Steigung sowohl in anodischer Richtung als auch in kathodischer Richtung sehr ähnlich ist, wird der begrenzende Faktor der Innenwiderstand der Elektrode sein.

E.5 Redoxreaktionen an WTe_2

Da die Natur der Leitfähigkeit des Wolframtellurids nicht vollständig geklärt ist, soll dies im folgenden an der Untersuchung von Redoxreaktionen an der Oberfläche des Wolframtellurids untersucht werden. Hierbei sollte man durchaus zwischen einem halbleitenden oder einem metallisch leitenden Material unterscheiden können.

Aus Abb. E 1 kann man entnehmen, daß im sauren Elektrolyten beide Wolframtelluridproben einen Bereich mit geringer Stromdichte aufweisen. Der Potentialbereich erstreckt sich von -500 mV/SCE bis etwa 0 mV/SCE . In diesem Bereich ist die Auswahl an Redoxsystemen nicht sehr groß.

Als Redoxsystem für diese Bereiche empfiehlt sich das Vanadium in 2- bzw. 3-wertiger Oxidationsstufe.

Für die Herstellung der Redoxlösung wurde Vanadin(VI)oxid (V_2O_5) mit Zink in halbverdünnter Salzsäure gelöst. Die gesamte Lösung wird mit Stickstoff gespült. Durch das Zink bzw. den naszierenden Wasserstoff kann das 5-wertige Vanadium bis zum 2-wertigen Vanadium reduziert werden. Der Vorteil dieses Redoxsystems besteht darin, daß das Redoxpotential entweder durch Einleiten von

Sauerstoff oder eine weitere Zugabe von Zink geändert werden kann.

Bei den im folgenden erwähnten Messungen hatte das Redoxsystem ein Potential von $E = -0,15 \text{ V/SCE}$.

Abb. 5 zeigt das Verhalten einer Platinelektrode, der polykristallinen WTe_2 -Elektrode und der Schichtgitter- WTe_2 -Elektrode in konzentrierter Salzsäure und in der Redoxlösung. Bei dem Strom-Spannungsverhalten an der Platinelektrode sieht man, daß das Redoxsystem nicht völlig reversibel ist. Bei beiden WTe_2

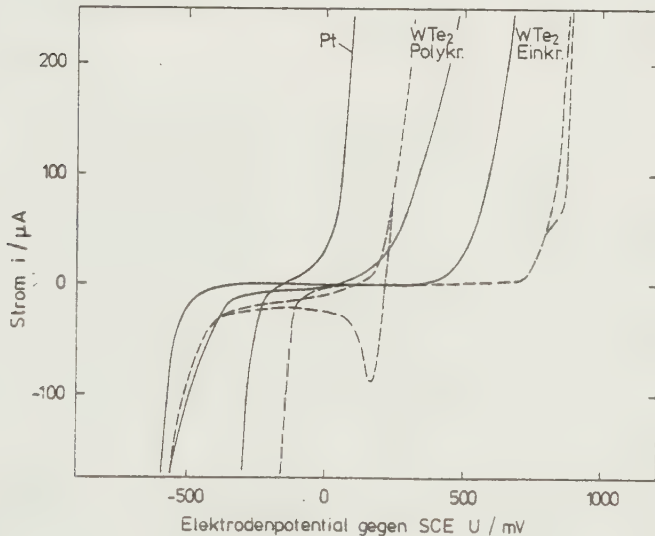


Abb. E 5: Darstellung des Verhaltens einer Platinelektrode und der beiden verschiedenen WTe_2 Elektroden in halbkonzentrierter Salzsäure (gestrichelte Kurve) und in einer Redoxlösung mit dem Redoxsystem $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ (durchgezogene Linie). Elektrodenfläche der WTe_2 -Elektroden: $0,15 \text{ cm}^2$, der Platinelektrode: $0,318 \text{ cm}^2$

Elektroden sieht man einen ähnlich steilen Anstieg wie an der Platinelektrode. Dies läßt auf eine hohe Leitfähigkeit schließen.

Am polykristallinen Material erscheint der anodische Redoxstrom bei wesentlich kleinerem Potential. Man kann eine Überspannung gegenüber dem Platin von etwa 300 mV ablesen.

Bei der Schichtgitterelektrode ist der Befund nicht ganz eindeutig, da der Strom bei etwa 400 mV/SCE einsetzt. Bei diesem Potential setzt auch die Oxidbildung ein, und durch die Anwesenheit einer starken Säure kann es sich um die Auflösung des amphoteren Telluroxides handeln.

Dennoch ist der Unterschied zu der Kurve in reiner Salzsäure bemerkenswert. Dieses Material scheint also ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit zu besitzen.

E.5.1 Redoxreaktionen im Oxidbildungsbereich

Im folgenden soll anhand von verschiedenen Redoxsystemen untersucht werden, ob die sich bildende Deckschicht eventuell eine Leitfähigkeit besitzt. Dies geschieht wieder anhand von Redoxreaktionen.

Alle Untersuchungen wurden nur mit Elektroden der Schichtgitterverbindungen unternommen. Abb. E 6 zeigt eine WTe_2 -Schichtgitterelektrode in 0,1 m H_2SO_4 mit verschiedenen Konzentrationen von Fe^{2+} (0,1 m; 10^{-3} m). Bei der Kurve mit der kleinen Eisenkonzentration ist kein signifikanter Unterschied zur Kurve in reiner Schwefelsäure zu erkennen.

Bei Verwendung der 0,1 m Eisenlösung ist jedoch ein deutliches anodisches Strommaximum zu erkennen. Dies liegt im Bereich der Oxidbildung. Man kann also annehmen, daß die Deckschicht noch nicht oder erst unvollständig gebildet ist. Ganz fehlen kann die Deckschicht nicht, denn sonst müßte sich auch bei der kleinen Eisenkonzentration eine deutliche Erhöhung des Stromes zeigen. Bei metallischem Verhalten wäre z.B. ein Diffusionsgrenzstrom von etwa 10^{-3} Ampere bei 10^{-3} m Eisenkonzentration zu erwarten.

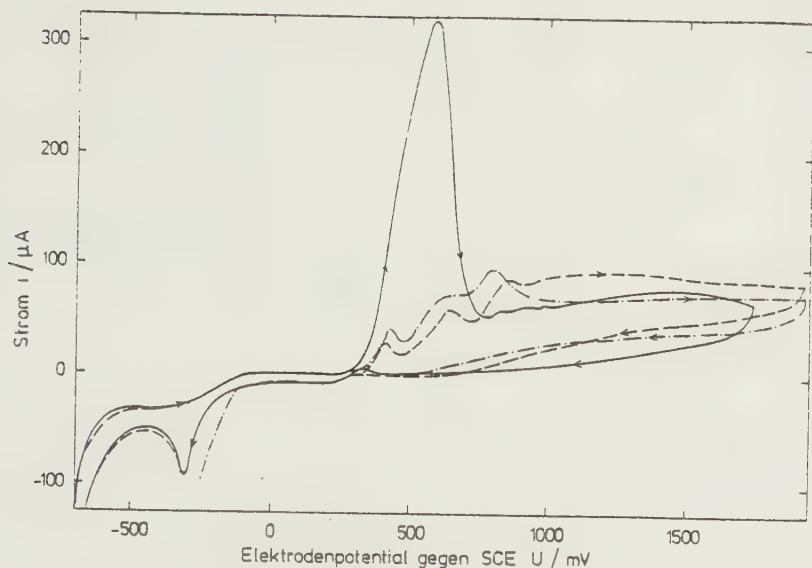


Abb. E 6: Strom-Spannungskurve einer Schichtgitter WTe_2 -Elektrode in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ (strich-punktierte Kurve) und bei Anwesenheit von $10^{-3} \text{ m Fe}^{2+}$ (strichlierte Kurve) bzw. $0,1 \text{ m Fe}^{2+}$ (durchgezogene Kurve). (10 m V/s Voltgeschwindigkeit, Elektrodenoberfläche $s = 0,15 \text{ cm}$)

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das Jod/Jodid-Redoxsystem, dessen Redoxpotential etwas negativer liegt. Abb. 7 zeigt einen Vergleich der Schichtgitterelektrode in Schwefelsäure ohne Redoxsystem und verschiedene Jodidkonzentrationen.

Auffällig sind auf den ersten Blick folgende Dinge: die enorme Erhöhung des anodischen Strommaximums selbst bei der kleinsten (10^{-3} m) Konzentration an Jodid. Bei einer Steigerung der Konzentration steigt der Strom weiter stark an. Zum zweiten fällt auf, daß bei Potentialen von über 1 V nach Umkehrung des Potentialvorschubes der Strom nicht so stark absinkt, und sogar bei

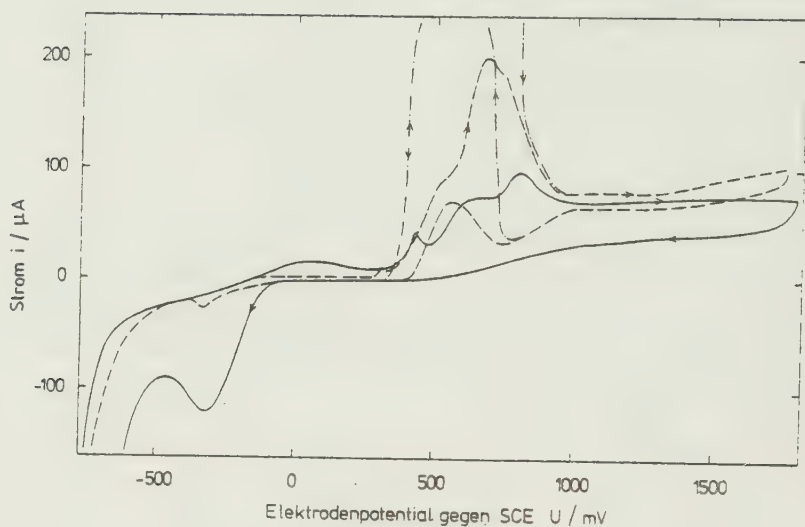


Abb. E 7: Strom-Spannungskurve einer WTe_2 -Elektrode in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ (durchgezogene Kurve), 10^{-3} m J^- (gestrichelte Kurve) und 10^{-2} m J^- (strich/punktierte Kurve) (10 m V/s Voltgeschwindigkeit, Elektrodenflächen $s = 0,15 \text{ cm}^2$)

etwa $+550 \text{ mV/SCE}$ noch einmal ein anodisches Maximum durchläuft. Bekannt ist die starke Adsorptionsfähigkeit von gebildetem Jod auf verschiedenen Unterlagen. Offensichtlich wird das gebildete Jod aber nicht nur auf der Oberfläche adsorbiert, sondern auch in die Deckschicht miteingebaut, und scheint in den Potentialbereichen von $+350 \text{ mV/SCE}$ bis $+750 \text{ mV/SCE}$ die elektrischen Eigenschaften der sich dort bildenden Deckschicht entscheidend zu beeinflussen.

Abb. 8 zeigt noch einmal einen Vergleich der Strommaxima bei jeweils drei verschiedenen Jodidkonzentrationen. Man sieht, daß der Strom nicht proportional zur Konzentration des Redoxsystemes

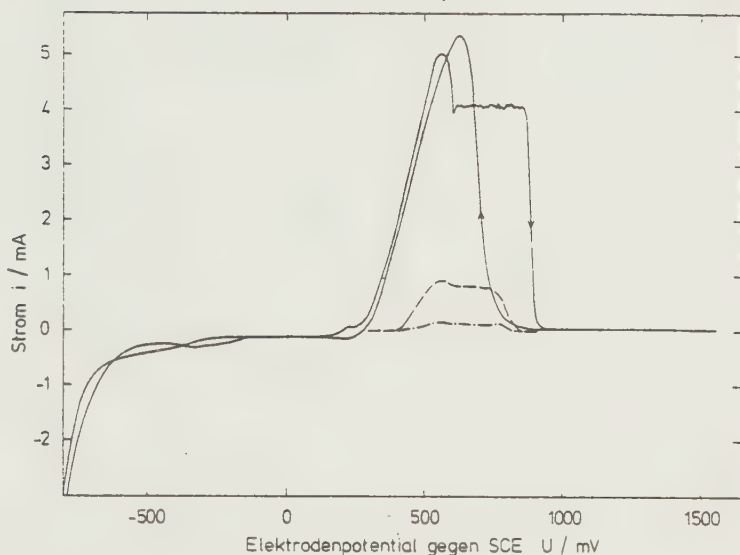


Abb. E 8: Darstellung eines Vergleiches der Strom-Spannungskurven an einer WTe_2 -Schichtgitterelektrode bei verschiedenen Konzentrationen von Jodid in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ (durchgezogene Kurve $0,1 \text{ m J}^-$, strichlierte Kurve 10^{-2} m J^- , strich/punktierte Kurve 10^{-3} m J^- , 10 mV/s Voltgeschwindigkeit, Elektrodenflächen $s = 0,15 \text{ cm}^2$).

ansteigt, wie es bei quasistationären Strom-Spannungskurven zu erwarten ist. Es ergibt vielmehr eine logarithmische Auftragung der Ströme gegen eine logarithmische Auftragung der Konzentrationen eine lineare Beziehung.

Ein weiteres abweichendes Verhalten ist das Absinken der Ströme bei anodischer Polarisierung jenseits von 900 mV/SCE . Die Strom-Spannungskurve der größten Jodidkonzentration ($0,1 \text{ m}$) zeigt ein deutliches anodisches Strommaximum, wobei der Strom anschließend über einen Potentialbereich über 300 mV konstant bleibt und

anschließend steil abfällt. Daraus kann man entnehmen, daß jenseits von 900 mV/SCE die Elektrode mit einer Deckschicht überzogen ist, die eine weitere Jodidoxidation verhindert.

Die Strommaxima bei verschiedenen Konzentrationen tauchen alle in demselben Potentialbereich auf, d. h. die Redoxreaktion kann offensichtlich eine Konkurrenz der Schichtbildungsreaktion darstellen, bzw. die Bildung der eigentlichen Deckschicht beginnt erst bei Potentialen größer als 900 mV/SCE. Da bei Umkehrung des Potentialvorschubes in kathodischer Richtung ebenfalls ein anodisches Strommaximum auftaucht, kann man daraus schließen, daß die gebildete Deckschicht nicht nur eine Zusammensetzung hat. Vielmehr ist ihr elektrisches Verhalten bzw. ihre Zusammensetzung potentialabhängig. Kathodische Strompeaks, die auf eine eventuelle Umwandlung der anodisch erzeugten Deckschicht zu erwarten sind, könnten eventuell im starken anodischen Stromanstieg untergehen.

Abb. E 9 zeigt das Strom-Spannungsverhalten dieser Elektrode in neutraler Lösung mit $K_4(Fe(CN)_6)$ als Redoxsystem.

Diese Strom-Spannungskurve zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Kurven der Abb. E 8, jedoch ist das Auftreten eines zweiten Strommaximums beim Potentialdurchlauf in anodischer Richtung bemerkenswert. Dies zweite Maximum dürfte jedoch dem konstanten Strom beim Jodidredoxsystem entsprechen.

Da beide Kurven gegen die Kalomel-Elektrode als Bezugselektrode gemessen wurden, kann man deutlich sehen, daß die Bildung der Deckschicht pH-abhängig ist.

Man kann demnach drei Bereiche unterschiedlichen elektrochemischen Verhaltens unterscheiden.

Bei niedrigen Potentialen existiert ein Bereich mit guter Leitfähigkeit, in der die Elektroden ein annähernd metallisches Verhalten zeigen. Bei weiter positivem Potential beginnt eine zumindest teilweise oxidative Auflösung der Elektrode und die Ausbildung einer Deckschicht. In diesem Bereich ist die Leitfähigkeit der Elektrode ebenfalls relativ gut, so daß verschiedene Redoxsysteme oxidiert werden können. Verändert man das Potential weiter nach positiven Werten hin, so erfolgt die Ausbildung

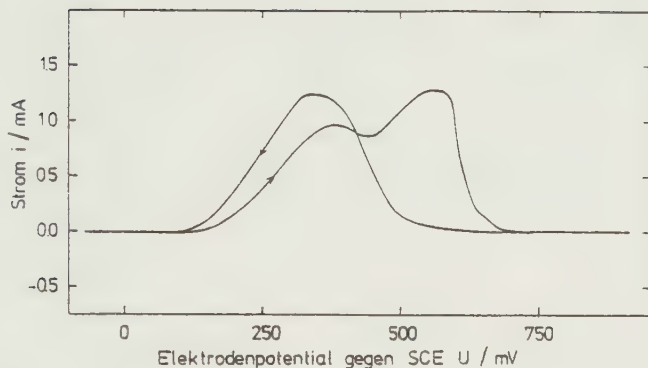


Abb. E 9: Diese Abbildung zeigt die Strom-Spannungskurve der WTe_2 -Schichtgitterelektrode in $0,1 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ mit $0,1 \text{ m K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ als Redoxsystem; 10 mV/s Voltgeschwindigkeit; Elektrodenfläche $s = 0,15 \text{ cm}^2$.

einer geschlossenen Deckschicht, die nur noch geringe Ströme zuläßt. Diese Ströme werden durch das Dickenwachstum der Deckschicht hervorgerufen.

Dieses Bild wird durch Messungen der Elektrodenkapazität abgerundet. Im Bereich der geringen Stromdichten läßt sich eine Kapazität von etwa $3 \mu\text{F}$ messen. Dieser Wert ist für einen Halbleiter viel zu groß. Er deutet vielmehr auf ein nahezu metallisches Verhalten hin. Für die Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht wird z. B. an Gold etwa $20 \mu\text{F}$ angegeben.

Verschiebt man das Potential in anodischer Richtung, so sinkt die Kapazität ab. Die sich bildende Deckschicht wirkt wie ein zusätzliches Dielektrikum. Der Plattenabstand des Kondensators wird quasi vergrößert. Die Veränderung der Kapazität ist jedoch nicht sehr groß. Die Deckschicht wird in diesem Bereich also relativ dünn sein. Dies deutet auf eine sich durch Korrosion stän-

dig erneuernde Schicht hin.

Versuche mit Redoxsystemen, die ein Redoxpotential im weit anodischen Bereich besitzen, wie z.B. Ce^{3+} und Ferroin, ergaben, daß sie von dem System nicht mehr oxidiert werden können. Die Deckschicht besitzt also offensichtlich eine schlechte Leitfähigkeit, bzw. die Deckschicht ist so dick, daß die Elektronen nicht mehr durch die Oxidschicht tunnelt können. Die trotzdem fließenden Ströme dienen wie oben bereits beschrieben dem Aufbau bzw. der Nachlieferung der Deckschicht.

E.6 Photostrommessungen an WTe_2 Elektroden

Mit dem in Kapitel C beschriebenen Meßaufbau wurden die im folgenden gezeigten Photoströme aufgenommen. Zuerst konnte bei bestimmten Redoxsystemen nur im Oxidbildungsbereich ein Photostrom gemessen werden. Genauere Untersuchungen ergaben jedoch, daß über nahezu den gesamten Potentialbereich Photoströme zu messen sind.

Abb. E 10 zeigt einen Vergleich der Photo- und Dunkelströme einer WTe_2 -Schichtgitterelektrode in einem Elektrolyten, bestehend aus 0,1 m H_2SO_4 und 10^{-3} m J^- .

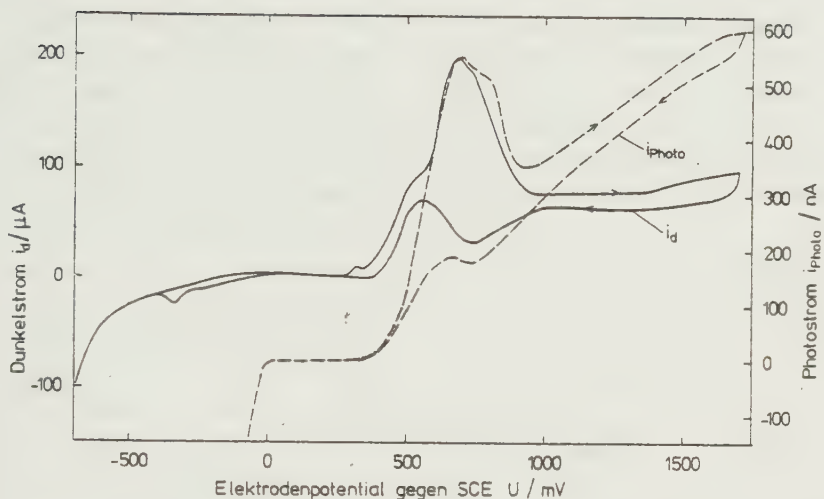


Abb. E 10: Abbildung eines Vergleiches zwischen den Photo- und Dunkelströmen einer WTe_2 -Schichtgitterelektrode in $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ und 10^{-3} m J^- . (Durchgezogene Kurve: Dunkelströme und linke Skala; strichlierte Kurve: Photoströme und rechte Skala; 10 mV/s Voltgeschwindigkeit, Elektrodenfläche $s = 0,15 \text{ cm}^2$).

Die Photoströme sind sehr gering und liegen im Bereich von kleiner als $1 \mu \text{ Ampere}$. Sie sind ein genaues Abbild der Dunkelströme. Selbst nach Umkehrung des Potentialvorschubes durchlaufen die Photoströme im Deckschichtbildungsbereich ein anodisches Strommaximum.

Beim Auftreten von kathodischen Strömen im Dunkeln kehrt sich auch das Vorzeichen der Photoströme um. Es handelt sich somit nicht um den Photoeffekt eines Halbleiters sondern um eine reine Photoleitfähigkeit. Interessanterweise steigen die Photoströme im Bereich der gebildeten Deckschicht weiterhin an. Dies könnte

darauf hinweisen, daß die Deckschicht nicht vollständig isolierend ist, sondern ein halbleitendes Verhalten aufweist.

Die Abbildung E 11 zeigt die Photoströme bei verschiedenen Fe^{2+} Konzentrationen (0,1 m; 10^{-3} m) in 0,1 m H_2SO_4 . Man erkennt auch hier deutlich das Auftreten des anodischen Oxidationspeaks im Deckschichtbildungsbereich. Im übrigen Potentialbereich sehen die Kurven etwa gleich aus. Da die Photoströme jeweils das gleiche Vorzeichen wie die Dunkelströme besitzen, deutet dies auf eine reine Photoleitfähigkeit hin. Auf Grund der geringen Ströme war es nicht möglich, eine Frequenzabhängigkeit der Photoströme zu messen.

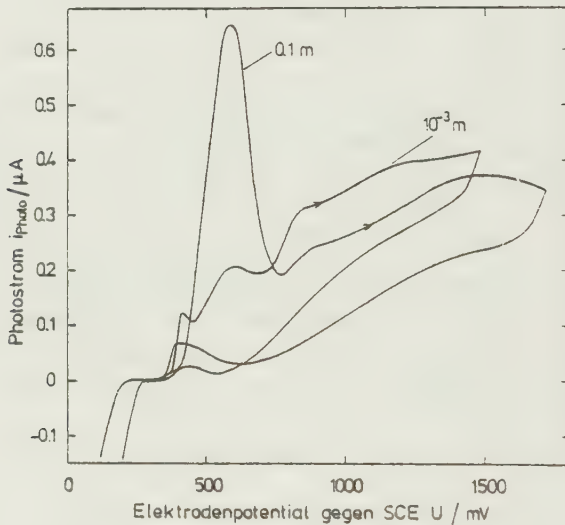


Abb. E 11: Photoströme einer WTe_2 -Schichtgitterelektrode bei verschiedenen Fe^{2+} Konzentrationen (0,1 m, 10^{-3} m) in 0,1 m H_2SO_4 ; 10 mV/s Voltgeschwindigkeit. (Elektrodenfläche $s = 0,15 \text{ cm}^2$)

E.7 Zusammenfassung

Aus verschiedenen Experimenten der Kristallzucht sind zwei verschiedene Erscheinungsformen des Wolframtellurids erhalten worden. Wie im Kapitel Guinier Aufnahmen gezeigt wurde, handelt es sich bei der einen Form um eine Schichtgitterverbindung mit orthorhombischer Kristallstruktur. Bei der anderen ist die Zusammensetzung nicht eindeutig geklärt, jedoch dürfte es sich um eine Tellurüberschußverbindung des Wolframtellurids handeln. Diese Modifikation zeigt keine Schichtgitterstruktur.

Diese Überschußverbindung zeichnet sich durch eine relativ gute Leitfähigkeit aus und kann in ihrem Verhalten mit Metallen verglichen werden. Jedoch zeigt diese Verbindung bei anodischer Polarisation eine anodische Auflösung, die vermutlich auf einer sukzessiven Oxidation des Tellurs beruht.

Ein anderes elektrochemisches Verhalten zeigt die Schichtgitterverbindung, die sich in saurer und neutraler Lösung mit einer vermutlich oxidischen Deckschicht überzieht. Diese Deckschicht läßt sich in ihrer Zusammensetzung bzw. elektrischen Eigenschaft über den untersuchten Potentialbereich verändern.

Eine auf einer rotierenden Platinelektrode abgeschiedene Tellurschicht zeigte ein ähnliches Strom-Spannungsverhalten. Sie ließ sich anodisch und kathodisch belasten, ohne sich sofort aufzulösen. Dies stützt die Vermutung, daß durch die Struktur der Schichtgitterkristalle auf der Oberfläche ein Tellurfilm gebildet wird, der die Oxidationsstufen von gegebenenfalls -2 bzw. 0 bis +6 durchlaufen kann, ohne sich vollständig aufzulösen. Durch die im anodischen Bereich auftretenden Ströme kann jedoch eine Auflösung und Neubildung nicht ausgeschlossen werden.

Jedoch wird die Schicht, nachdem sie eine maximale Dicke erreicht hat, nicht mehr weiter wachsen, sondern nur die durch Korrosion verloren gegangene Menge ersetzen.

In einem Übergangsbereich zeigt die Schicht noch eine durchaus gute Leitfähigkeit, so daß Redoxreaktionen stattfinden können. In mehr positiven Potentialen bildet sich eine schlecht leitende Deckschicht aus, die auf Grund der weiter ansteigenden Photo-

ströme vermutlich halbleitend ist.

F.0 Preßlinge

F.1 Zielsetzung

Da bei der Herstellung der Verbindungen bereits kristallines Pulver anfällt, lag es nahe, dies auf seine Halbleitereigenschaften zu untersuchen. Die Größe der einzelnen Kristalle ist zwar sehr klein, dafür ist die Herstellungsmethode recht einfach. Halbleitermaterialien, die im besonderen Interesse für die Sonnenenergiewandlung stehen, werden auch auf Nutzung als polykristallines Material untersucht. Ich möchte hier nur auf die Erfolge hinweisen, die Heller et al. mit polykristallinem Galliumarsenid verzeichnen konnten /90,105/. So lag es auch nahe dieses Pulver auf seine Verwendbarkeit für polykristalline Elektroden zu untersuchen. In der Regel werden die Materialien dazu unter Druck zu Plättchen gepreßt. Im folgenden soll die Herstellung und das elektrochemische Verhalten dieser Plättchen oder Preßlinge geschildert werden.

F.2 Herstellung der Preßlinge

Für die Herstellung wurde eine Presse verwendet, wie sie für die Herstellung von Kaliumbromidpillen für die Infrarotspektroskopie üblich ist. Etwa 0,5 g Substanz wurden bei 150 kg/cm^2 unter Vakuum 10 Minuten lang gepreßt. Der resultierende Preßling hatte einen Durchmesser von etwa 15 mm und eine Dicke von 1 mm. Mit einem Messer wurde er anschließend geviertelt und auf die üblichen Teflonhalterungen montiert. Der Kontakt erfolgte ebenfalls wie üblich durch einen Silberkleber, der jedoch über die gesamte Rückseite verteilt wurde. Dies sollte eine gute Kontaktierung bewirken, weil ein relativ hoher Widerstand durch den Preßling hindurch zu erwarten war.

F.3 Elektrochemische Untersuchungen

Die im folgenden beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen wurden an dem in Kapitel C beschriebenen Meßaufbau durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine 0,1 m Lösung von Kaliumjodid in 0,1 m H_2SO_4 .

Aus den in Kapitel Kristallzucht beschriebenen Versuchen mit Kristallen, die ohne Transportgas gezogen wurden, läßt sich für die Preßlinge eine geringe Leitfähigkeit vermuten. Zum Unterschied zu dem Einkristallen werden die Preßlinge jedoch nicht überwiegend den Kontakt zum Elektrolyten über die Van-der-Waals Flächen haben, sondern ein großer Anteil des Stromes wird über die exponierten Kanten ablaufen. Eine Vorhersage der zu erwartenden Strom-Spannungskurven ist daher sehr schwierig.

Tatsächlich zeigen die Preßlinge der unterschiedlichen Substanzen ein sehr verschiedenes Verhalten. Preßlinge der MoSe_2 und MoS_2 zeigen geringe Leitfähigkeit, d.h. auch bei großer Polarisierung fließen nur Ströme im μ Ampere-Bereich.

Preßlinge aus MoTe_2 und WSe_2 zeigen jedoch große Ströme. Die Ströme steigen bis fast 30 m Ampere an.

Abb. F 1 zeigt einen Vergleich der Dunkel- bzw. der Photoströme der MoSe_2 und der MoS_2 Preßlinge. Die Dunkelströme zeigen keinerlei Struktur, sondern weisen mehr auf ein sperrendes Verhalten hin, zumal sie selbst bei einer anodischen Polarisation von 1,5 V/SCE einen maximalen Strom von etwa 30 μ Ampere zeigen. Es ist auch kein Strommaximum entsprechend einer Jodidoxidation zu entdecken. Die Photoströme zeigen bei Potentialen positiver als 500 mV/SCE einen Photoeffekt, der einer n-Leitfähigkeit entspricht. Bei Potentialen, die negativer liegen, durchläuft der Photoeffekt, der jetzt einer p-Leitfähigkeit entspricht, ein Maximum.

Dies entspricht in etwa den Erwartungen, zumal die Preßlinge aus undotiertem Material, d.h. ohne Transportgas z.B., hergestellt wurden. Wie oben gezeigt wurde, sollten die einzelnen kleinen Kristalle eine geringe Donatorendichte aufweisen und somit eine nahezu intrinsische Leitfähigkeit besitzen.

Bei WSe_2 und WTe_2 zeigt sich ein deutliches anodisches Strommaxi-

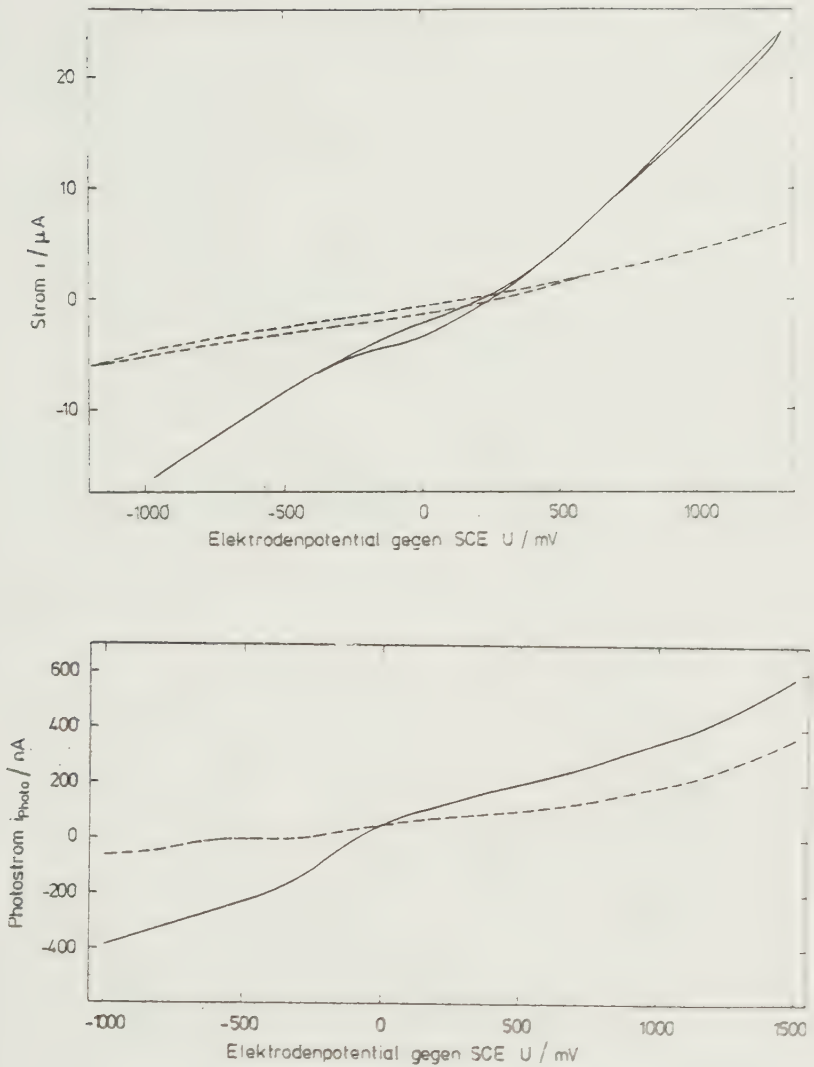


Abb. F 1: zeigt die Dunkelströme (oben) bzw. Photostrome einer MoSe_2 -Elektrode (strichliert) und einer MoS_2 -Elektrode (durchgezogene Linie); 10 mV Voltgeschwindigkeit; 0,1 m H_2SO_4 ; 0,1 m KCl .

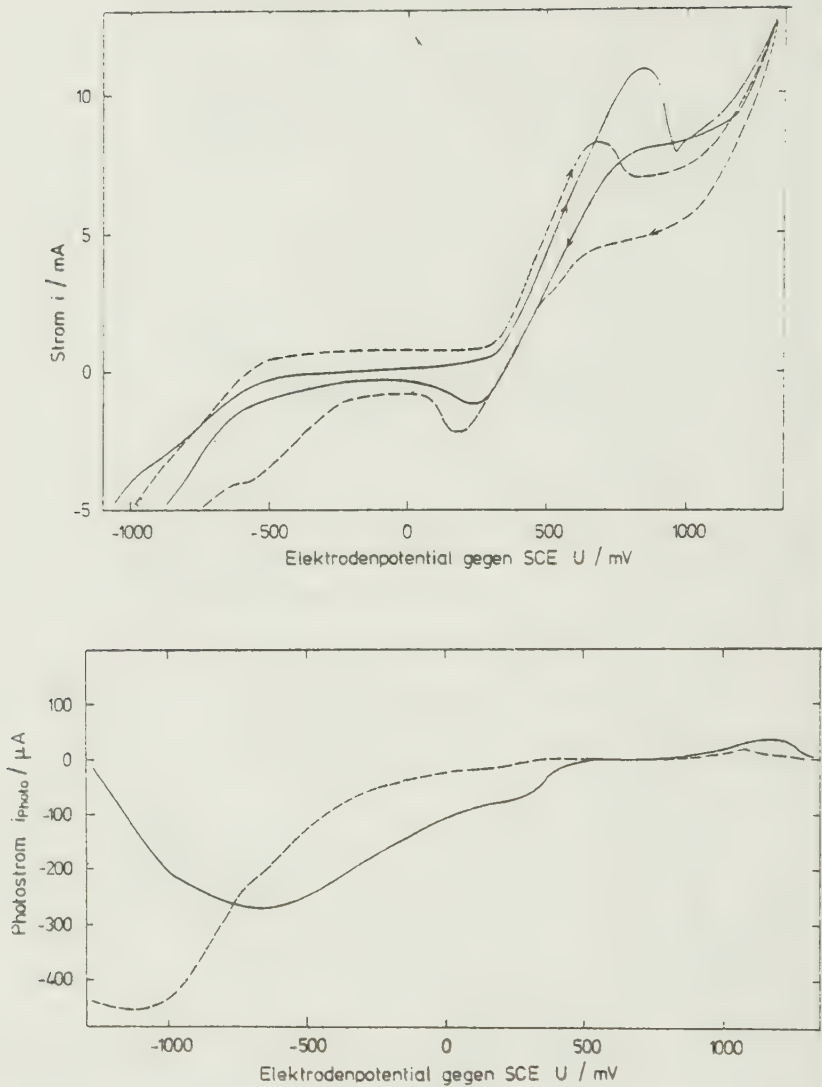


Abb. F 2: zeigt die Dunkelströme (oben) bzw. Photoströme einer WSe_2 -Elektrode (strichliert) und einer WS_2 -Elektrode (durchgezogene Linie); 10 mV/s Voltgeschwindigkeit; 0,1 m H_2SO_4 ; 0,1 m KJ.

mum, das sich mit der Jodidoxidation korrelieren läßt. Bei Potentialen mit stärkerer anodischer Polarisierung steigt der Strom auf Grund von Korrosion bzw. Wasseroxidation weiter an.

Die Photoströme haben ein ähnliches Aussehen wie die der oben beschriebenen Molybdän-Chalkogenidelektroden. Die Erklärung dürfte ebenfalls genauso lauten.

Ein komplizierteres Aussehen haben die Strom-Spannungskurven der Preßlinge aus MoTe_2 . Sie zeigen bei verschiedenen Durchläufen je nach Potentialrichtung verschiedene Strommaxima. Die Gesamtstruktur erinnert etwas an die im Kapitel Wolframtellurid beschriebenen Strom-Spannungskurven, dies läßt auch hier die Vermutung zu, daß durch eine oberflächliche Telluroxidation sich eine Deckschicht bildet, die zu verschiedenen Reaktionen gerade mit dem System Jod/Jodid fähig ist. Bemerkenswert sind die außerordentlich hohen Stromdichten, die man hier messen kann.

Ein Photoeffekt konnte an diesen Kristallen nicht beobachtet werden.

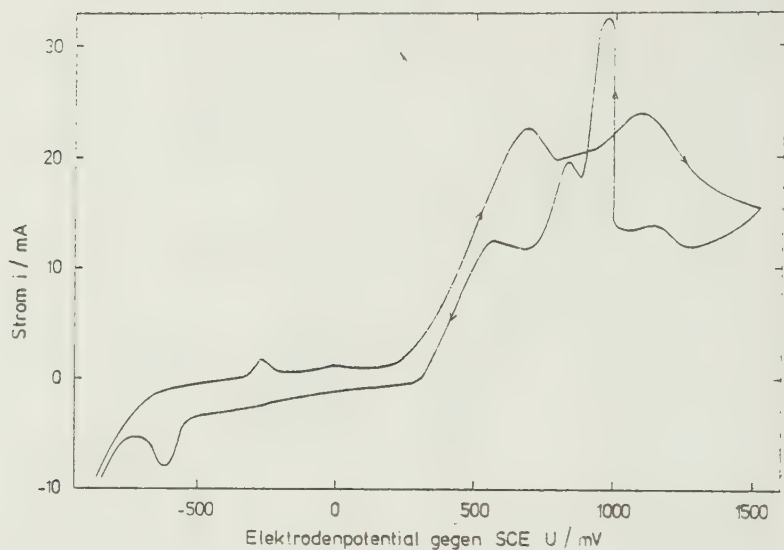


Abb. F 3:

zeigt die Dunkelströme einer MoTe₂-Elektrode in 0,1 m H₂SO₄ und 0,1 m KJ; 10 mV/s Voltgeschwindigkeit.

G.0 Elektrochemie in organischen Lösungsmitteln

G.1 Zielsetzung

Es zeigte sich, daß in wäßrigen Elektrolytlösungen die Oxidation des Wassers immer mit einer Korrosion der Schichtgitterkristalle verbunden ist. Will man die Schichtgitterkristalle optimal zur Sonnenenergiewandlung einsetzen, so muß die Photospannung so groß wie möglich sein. Dies kann nur durch Redoxsysteme mit einem relativ positiven Redoxpotential erreicht werden, weil das Flachband der Schichtgitterhalbleiter bei etwa 0 V/SCE liegt. Auf diese Weise gerät man in einen Bereich, in dem die Redoxreaktion und die Wasseroxidation konkurrierende Reaktionen darstellen. Aus diesem Grunde wäre es wünschenswert, die Wasserzerersetzung auszuschließen. Dies kann geschehen, indem man organische Lösungsmittel als Elektrolyte einsetzt.

Wrighton et al. /113/ beschreiben die Chloridoxidation in Acetonitril. Eine Molybdän-selenidelektrode wurde zur Entwicklung von Chlor eingesetzt. Die Substanz erwies sich als für lange Zeit stabil. Diese Tatsache bietet die Möglichkeit der Herstellung wertvoller chemischer Produkte durch sonnenenergie-unterstützte Elektrolyse.

In diesem Zusammenhang ergeben sich mehrere Probleme.

Die Schichtgitterhalbleiter haben eine Bandlücke von etwa 1 eV. Eine Oxidation von Chlor ist daher nicht ohne eine Zusatzspannung möglich. Bromid ließe sich hingegen ohne Zusatzspannung oxidieren. Trotz des niedrigeren chemischen Potentials wäre die Reaktion eventuell gesamtenergetisch günstiger.

Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln ist jedoch nicht ohne Probleme möglich. Durch die hervorragende Stellung des Wassers in der Natur scheint sich alles dem Wasser angepaßt zu haben, so daß eine ganze Reihe von Dingen beachtet werden müssen, die uns für das Wasser als selbstverständlich gelten.

G.2 Auswahl der Lösungsmittel

Die Möglichkeit, elektrochemische Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln durchzuführen, ist nicht neu. Charles K. Mann /106/ beschreibt eine große Anzahl von Lösungsmitteln, die für elektrochemische Untersuchungen bisher benutzt wurden.

Grundsätzlich kann jedes organische Lösungsmittel verwendet werden. Es tauchen hierbei jedoch eine ganze Reihe von Dingen auf, die beachtet werden müssen. Ich möchte im folgenden eine Anzahl dieser Schwierigkeiten unter Berücksichtigung der Photoelektrochemie erläutern, denn die potentielle Verwendbarkeit in elektrochemischen Sonnenzellen bringt einige weitere Probleme. In den seltensten Fällen sind alle diese Aspekte berücksichtigt worden. Eine ganze Reihe von Halbleitermaterialien sind in organischen Lösungsmitteln untersucht worden. Jedoch ist fast ausschließlich Acetonitril verwendet worden /3,64,107,108,109,110,111/.

Es sind von mir von Anfang an solche Lösungsmittel nicht berücksichtigt worden, die eindeutig nicht für eine technische Anwendung im normalen Rahmen in Frage kommen. Ich denke hierbei z.B. an flüssigen Ammoniak als Lösungsmittel, der sicherlich keine Anwendung in einer Sonnenzelle finden wird. Auszuschließen sind ebenfalls stark gefärbte Lösungsmittel, die jedoch selten sind.

Ein großer Teil der organischen Lösungsmittel ist giftig bzw. sogar krebserregend. Hierdurch wird eine Vielzahl der Substanzen aus der engeren Wahl herausfallen, wenn man ihren Einsatz unter realen Bedingungen erwägt. Eine Möglichkeit, die dieses Problem umgeht, wäre eine vollständige Abkapselung, so daß kein Kontakt mit der Umwelt möglich ist. Hierbei ergeben sich wieder Vor- und Nachteile. Methanol hat zum Beispiel einen relativ niedrigen Siedepunkt (64°C), d.h. eine mit Methanol gefüllte Zelle könnte nicht in heißen Regionen eingesetzt werden. Ein eventuelles Sieden des Elektrolyten würde durch einen Überdruck zu einer Zerstörung der Zelle führen.

Das Gegenteil ist der Fall bei Dimethylsulfoxid, das einen relativ hohen Festpunkt hat (18°C). Hier beschränkt sich der Einsatzbereich auf wärmere Gebiete.

Bestimmte Lösungsmittel sind also durch ihren Schmelz- bzw. Siedepunkt ungünstig für eine Verwendung.

Eine vollständige Abkapselung hätte den Vorteil, daß man als Elektrodenmaterial gefahrlos z.B. Kadmiumverbindungen benutzen kann. Kadmiumverbindungen bilden sonst ein nicht unerhebliches Risiko für die Umwelt.

Beim Methanol ergibt sich noch ein weiteres Problem mit der Brennbarkeit. Methanol bildet mit der Luft, wie eine Reihe anderer Lösungsmittel auch (z.B. Acetonitril), explosive Gemische.

Die bisher aufgezählten Probleme waren grundsätzlicher Natur und hatten mit der Elektrochemie noch nichts zu tun. Die entscheidende Größe für die Elektrochemie ist hier die Leitfähigkeit nicht des Lösungsmittel allein, sondern des ganzen Elektrolyten. Reines Wasser hat nämlich selbst eine ebenfalls geringe Leitfähigkeit. Diese kann jedoch durch Zugabe von Stoffen, die dissoziieren können, also durch Ionenleitfähigkeit, enorm erhöht werden. Die einfachste Methode besteht in der Zugabe von Protonen, die z.B. aus Säuren stammen können. Wasser ist auch in der Lage, andere Salze zu lösen. Darauf beruht die hervorragende Stellung des Wassers als Grundsubstanz für die Herstellung von Elektrolytlösungen.

Die Ursache für die Löslichkeit der Salze liegt in der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten (80). Hiermit können nur einige Amide konkurrieren (z.B. N-Methylformamid hat eine Dielektrizitätskonstante von 182).

Ansonsten gibt es Schwierigkeiten, Salze zu finden, die sich in ausreichender Konzentration in den organischen Stoffen lösen. Von den "anorganischen" Salzen können dies eine ganze Reihe von Lithiumsalzen. Auch Natriumperchlorat ist in einer Anzahl von Lösungsmitteln gut löslich. Man muß jedoch darauf achten, daß die Löslichkeit nicht auf einem Anteil von Wasser in den Salzen beruht, denn eine ganze Reihe organischer Lösungsmittel ist mit Wasser mischbar.

In der Regel werden jedoch Tetraalkylammonium-Salze benutzt. Diese sind ausreichend löslich und mit einer Vielzahl von Anionen erhältlich. Für eine Anwendung in Sonnenzellen ist dies besonders wichtig, da hierbei nicht nur eine gut leitende Elek-

trolytlösung gebraucht wird, sondern es muß auch ein Redoxsystem zugegen sein, dessen Elektrodenreaktion nicht kinetisch gehemmt ist. Durch den Einsatz der Tetraalkylammoniumsalze können die Halogene, die sich in wäßriger Lösung als Redoxsysteme bewährt haben, auch hier eingesetzt werden.

Diese "organischen" Salze haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht so gut wie anorganische Salze gereinigt werden können. Es werden im Elektrolyten immer Spuren von Verunreinigungen zu finden sein, die einen Beitrag zu einem vergrößerten Dunkelstrom leisten. Hierdurch kann der Füllfaktor einer solchen Zelle negativ beeinflußt werden. Die sich ergebende Effizienz ist also von weiteren äußeren Parametern abhängig geworden. Außerdem ist fraglich, ob diese Substanzen über einen längeren Zeitraum stabil gegenüber Belichtung und elektrischer Polarisierung sind.

Nicht zuletzt muß man die Viskosität der Lösungsmittel beachten, denn durch eine Zelle kann nur ein genügend großer Strom fließen, wenn für einen ausreichenden Massentransport gesorgt ist.

Dieser Massentransport wird in der Hauptsache durch Diffusion geschehen, es sei denn, es wird eine Anordnung gewählt, bei der der Elektrolyt ständig durch die Zelle gepumpt wird. Auch hier spielt die Viskosität eine entscheidende Rolle.

Alle bisher aufgeführten Probleme beziehen sich auf die Verwendung in der Elektrochemie. Für die Photoelektrochemie sind jedoch auch die optischen Eigenschaften des Elektrolyten wichtig. Von der Transparenz bzw. vom Brechungsindex her gibt es kaum Probleme, da es sich in der Regel um klare Flüssigkeiten handelt.

Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Substanzen, die aus verschiedenen Gründen lichtempfindlich sind. Hier sind die Äther zu erwähnen, die bei Belichtung hochexplosive Peroxide bilden. Zum anderen gibt es eine Anzahl von organischen Substanzen, die sich unter Lichteinwirkung zersetzen.

Im allgemeinen scheinen die Probleme mit organischen Lösungsmitteln größer als mit Wasser zu sein.

Probleme des Umweltschutzes, die in Zukunft stärker beachtet

werden müssen, bilden ein Hemmnis, das nur mit einem enormen technischen und finanziellen Aufwand überwunden werden kann.

Der große Vorteil liegt in der wesentlich längeren Stabilität gerade der Schichtgitterhalbleiter in organischen Lösungsmitteln. Hierdurch kann die Standzeit verlängert werden. Eine teure Zelle kann auf diese Art und Weise doch noch wirtschaftlich sein.

Eine weiterer Vorteil liegt darin, daß die organischen Lösungsmittel in der Regel mindestens in anodischer oder kathodischer Richtung gegen Oxidation bzw. Reduktion stabiler als Wasser sind. Der Bereich der Polarisierung kann in Regionen ausgeweitet werden, die in wäßrigem Medium undenkbar sind. Da gerade die Schichtgitterhalbleiter ein relativ positives Flachbandpotential haben, gibt es bei projektierten Photospannungen von nahezu einem Volt eine merkbare Konkurrenz der Wasseroxidation. Dies führt zu ungewollten Verlusten.

Mir erschien es aus den obengenannten Gründen sinnvoll, mit folgenden Substanzen Versuche zu unternehmen:

1. Acetonitril (ACN)
2. Dimethylformamid (DMF)
3. Dimethylsulfoxid (DMSO)
4. Methanol (MetOH)
5. Formamid (FMA)

G.3 Bezugselektroden

Bei labormäßigen Untersuchungen mit organischen Elektrolyten tritt das Problem der Bezugselektrode auf.

In einer möglichen Sonnenzelle gibt es dieses Problem nicht.

weil es hier unwichtig ist, auf welchem Potential die Arbeits- bzw. die Halbleiterelektrode sich befindet. Es ist vielmehr das Redoxpotential und damit verknüpft die Zellspannung ausschlaggebend. Man benutzt als Bezugselektrode also die Gegenelektrode, die sich gleichzeitig auf dem Potential des Redoxsystems befindet.

Will man jedoch das Verhalten der Halbleitermaterialien mit z.B. Strom-Spannungskurven charakterisieren, so ist man auf eine Bezugselektrode angewiesen.

Da organische Elektrolyte zuerst in der Polarographie verwendet wurden, wird eine Quecksilber-Elektrode als Bezugselektrode vorgeschlagen.

Praktischer ist jedoch die Ag/Ag^+ -Elektrode. Die Silberelektrode hat jedoch eine ganze Reihe von Nachteilen. So hängt das Potential der Elektrode über die Nernst-sche Gleichung von der Konzentration bzw. der Aktivität der Silberionen in der Lösung ab. Es ist in diesem Fall wirklich notwendig, die Aktivität zu berücksichtigen, da eine Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Leitsalz von vielen Autoren beobachtet worden ist (einen Vergleich geben z. B. Larson et al. /112/ für Acetonitril).

Ich habe mich daher entschieden, eine wäßrige gesättigte Kalomelelektrode zu verwenden. Durch die Verwendung einer Salzbrücke, wie im Kapitel Korrosion beschrieben, kann eine Kontamination mit Wasser relativ gut ausgeschlossen werden.

G.4 Photostrommessungen

Mit der in Kapitel C beschriebenen Apparatur, jedoch ohne den Lock-in-Verstärker zu benutzen, wurden die im folgenden beschriebenen Strom-Spannungskurven aufgenommen. Um Diffusionsprobleme auszuschließen, wurde eine rotierende Elektrode benutzt. Als Bezugselektrode diente eine wäßrige Kalomelelektrode mit einer Agar-Agar Salzbrücke. Die Lichtintensität betrug 360 mW/cm^2 . Sie wurde mit verschiedenen Graufiltern variiert. Diese

Graufilter hatten eine Transmission von 10 % und 5 %.

Die folgenden Abbildungen zeigen eine MoSe_2 -bzw. eine WSe_2 -Elektrode in den verschiedenen organischen Elektrolyten. Die Aufnahmen wurden alle mit einer Konzentration von 0,1 m Tetraethylammoniumjodid bzw. -bromid gemacht. Diese Konzentration sollte eine ausreichende Leitfähigkeit sichern. Durch die Rührung sollten auftretende Diffusionsgrenzströme entsprechend hoch liegen, so daß sie nicht erreicht werden können.

In einer realen Sonnenzelle muß immer ein Anteil der oxidierten Komponente des Redoxsystems in der Lösung vorhanden sein, um die Rückreaktion an der Gegenelektrode zu ermöglichen. Ein Einfluß durch eine solche Zugabe konnte bei den Photoströmen nicht beobachtet werden. Es änderte sich nur der Einsatzzpunkt des kathodischen Rückstromes. Der kathodische Dunkelstrom wird entsprechend dem Redoxpotential in anodischer Richtung verschoben.

In allen Lösungsmitteln ist bei Verwendung von Jodid als Redoxsystem ein Anstieg des Photostromes bei deutlich niedrigerem Potential zu sehen. Dies ist durch das unterschiedliche Redoxpotential zu erklären.

Man sieht, daß in allen Fällen bei der größten Lichtintensität kein durch die Lichtintensität bedingter Sättigungsstrom im untersuchten Potentialbereich erreicht wird. Vergleicht man dazu die Stromdichten, die an einer Platinelektrode gemessen wurden, so erkennt man, daß diese von derselben Größe sind. Durch das eingestrahlte Licht könnte ein Strom erzeugt werden, der wesentlich größer ist. Es spielt also der Antransport des Redoxsystems bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle für das Strom-Spannungsverhalten.

Die benutzte Lichtintensität hat jedoch eine Größe, die für eine praktische Anwendung zu groß ist. Bei einer senkrechten Lichteinstrahlung rechnet man mit einer Intensität von $92,5 \text{ mW/cm}^2$ (AM 1).

Vermindert man jetzt die Lichtintensität auf 10 %, so wird bei den MoSe_2 -Elektroden ein Sättigungsstrom erreicht. Bei den WSe_2 -Elektroden steigt der Strom im untersuchten Potentialbereich weiter an.

Diese Tatsache deutet auf eine langsame Oberflächenreaktion mit dem Redoxsystem hin. Betrachtet man die im wäßrigen Elektrolyten aufgenommenen Kurven, so ergibt sich ein relativ steiler Anstieg, wie er vom Jodid her zu erwarten ist. Die etwas veränderte Kurvenform stammt von dem im Kapitel Photostrommessungen beschriebenen Überspringen. Bei dieser starken Lichtintensität ist dies selbst beim Jodid zu beobachten. Aus demselben Grund erscheint auch beim Bromid ein Plateau in der Photostrom-Spannungskurve. Vergleicht man jetzt die Kurven der organischen Elektrolyte mit denen der wäßrigen Elektrolyte, so fallen zwei Dinge auf. Der Photostrom hat nicht diesen steilen Anstieg und erreicht deshalb auch nicht die hohen Stromdichtewerte wie in wäßriger Lösung. Nur bei der Verwendung von Acetonitril können Stromdichten in vergleichbarer Größe beobachtet werden. Der Anstieg ist jedoch auch hier wesentlich flacher. Vermindert man die Lichtintensität, so werden die Unterschiede sehr klein. Die Lösungsmittel sind in diesem Bereich ähnlich in ihrem Verhalten.

Gerade die hervorragende Stellung des Jods auf den Schichtgitteroberflächen scheint in den organischen Lösungsmitteln nicht die gleiche Wirkung zu haben. Eine mögliche Erklärung kann eine größere Löslichkeit des Jods in organischen Lösungsmitteln als im Wasser sein. Es ist überraschend zu sehen, daß die Unterschiede zwischen den Kurven mit Bromid und Jodid sich allein auf eine Verschiebung des Potentials zu beschränken scheinen.

Ebenso ist eine verstärkte Oberflächenrekombination denkbar. Da die Experimente mit möglichst perfekten Kristallen durchgeführt wurden, kann über einen besonderen Einfluß der Oberflächenmorphologie nichts ausgesagt werden.

Durch die geringe Löslichkeit von anderen Redoxsystemen wie z.B. von $K_4(Fe(CN)_6)$ in den organischen Lösungsmitteln kann kein Vergleich bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit gemacht werden.

Es ist jedoch interessant, daß alle Elektrolyte eine ähnlich große Stromdichte zulassen. Es ergeben sich keine drastischen Unterschiede, wenn man das organische Lösungsmittel auswechselt. Es erscheinen jedoch mit Acetonitril die Ströme ein wenig höher zu sein und der Anstieg der Photoströme ein wenig steiler. Hierin

bestätigt sich die hervorragende Stellung des Acetonitrils als organischer Elektrolyt. Durch seine Gefährlichkeit ist es jedoch für eine Sonnenzelle kein geeignetes Lösungsmittel. Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid zeigen kein wesentlich schlechteres Strom-Spannungsverhalten. Da beide Lösungsmittel praktisch ungiftig sind, könnte ihnen für eine technische Anwendung der Vorzug gegeben werden.

Für die folgenden Abbildungen sind folgende Dinge zu beachten:

- die durchgezogenen Linien beziehen sich auf Jodid als Redoxsystem,
- die strichlierten Linien beziehen sich auf Bromid als Redoxsystem,
- die Elektrodenfläche der MoSe_2 -Elektrode beträgt: $0,20 \text{ cm}^2$,
- die Elektrodenfläche der WSe_2 -Elektrode beträgt: $0,185 \text{ cm}^2$.

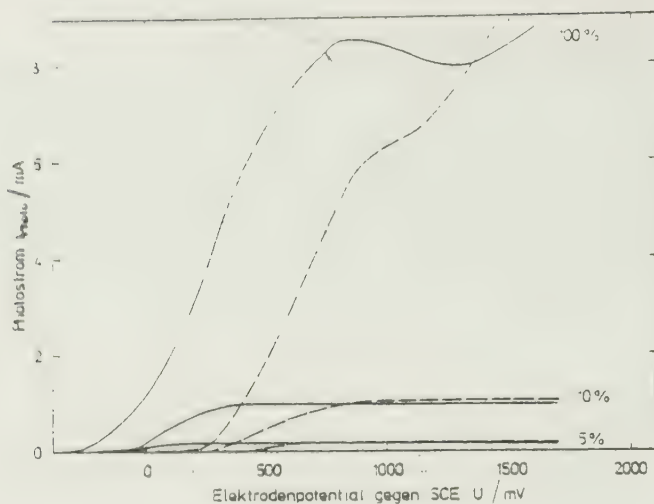


Abb. G 1: Die Abbildung zeigt einen Vergleich der Photoströme an einer $MoSe_2$ -Elektrode in 0,1 m H_2SO_4 mit 0,1 m KJ — bzw. 0,1 m KBr - - - - - als Redoxsystem.

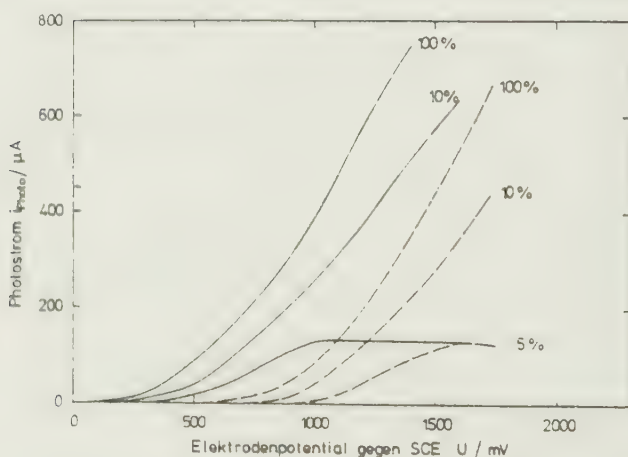


Abb. G 2: zeigt eine WSe_2 -Elektrode in derselben Lösung wie in Abb. G 1.

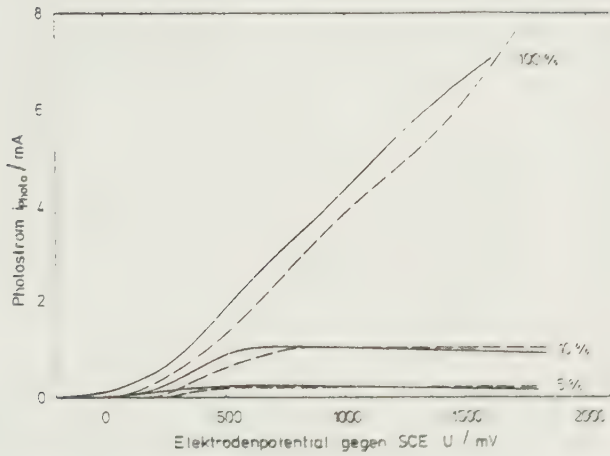


Abb. G 3: zeigt eine MoSe_2 -Elektrode in Acetonitril mit
 0,1 m Tetraethylammoniumjodid ———— 100 %
 0,1 m Tetraethylammoniumbromid - - - - - 10 %
 Redoxsystem.

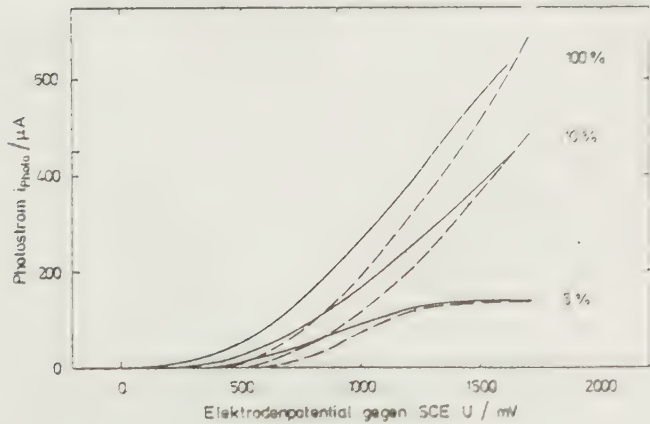


Abb. G 4: zeigt eine WSe_2 -Elektrode in der selber Redoxsystem
 wie in Abb. G 3.

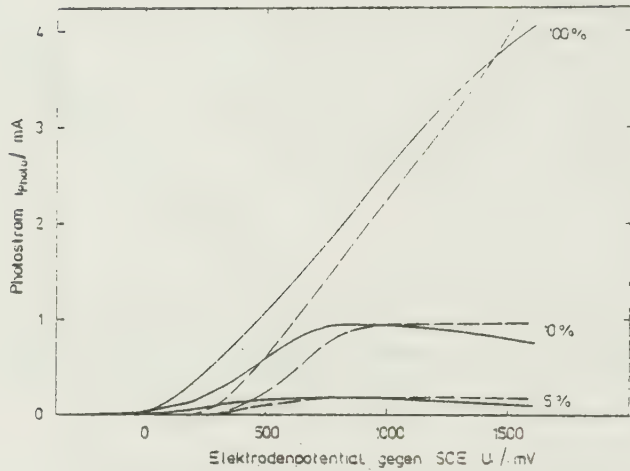


Abb. G 5: zeigt eine MoSe_2 -Elektrode in Methanol mit 0,1 m Tetraethylammoniumjodid ——— bzw. 0,1 m Tetraethylammoniumbromid - - - - als Redoxsystem.

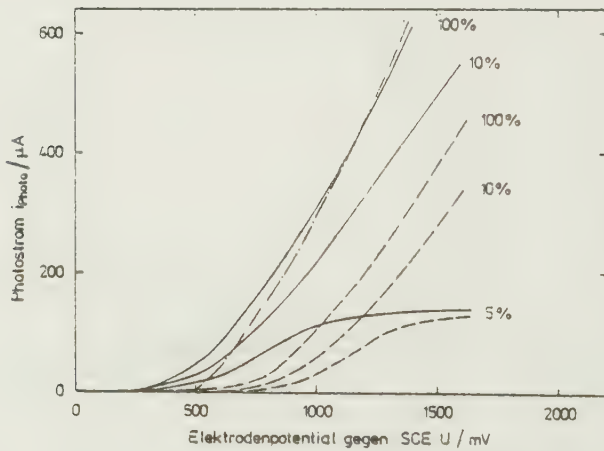


Abb. G 6: zeigt eine WSe_2 -Elektrode in derselben Lösung wie in Abb. G 5.

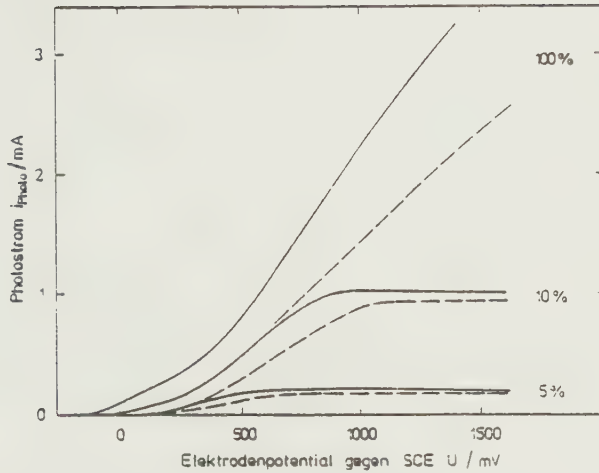


Abb. G 7:

zeigt eine MoSe_2 -Elektrode in Dimethylformamid mit 0,1 m Tetraethylammoniumjodid ——— bzw. 0,1 m Tetraethylammoniumbromid - - - - - als Redoxsystem.

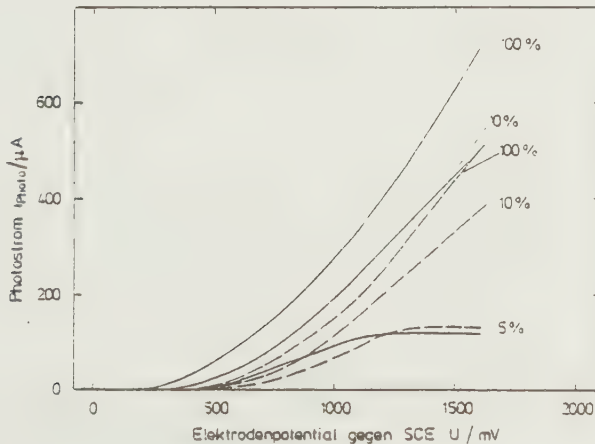


Abb. G 8:

zeigt eine WSe_2 -Elektrode in derselben Lösung wie in Abb. G 7.

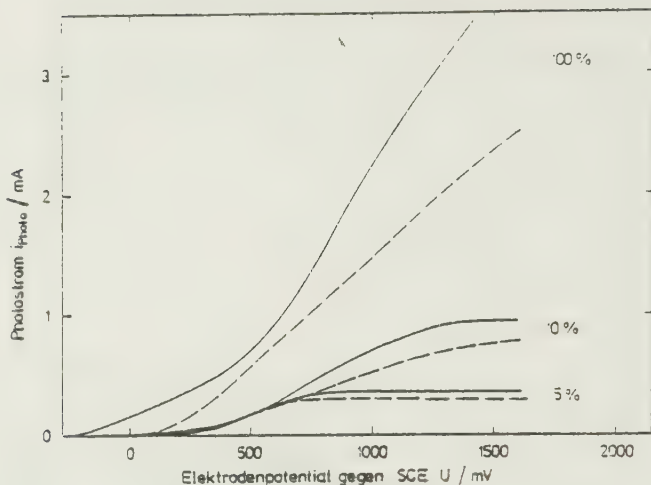


Abb. G 9: zeigt eine MoSe_2 -Elektrode in Dimethylsulfoxid mit 0,1 m Tetraethylammoniumjodid ——— bzw. 0,1 m Tetraethylammoniumbromid - - - - - als Redoxsystem.

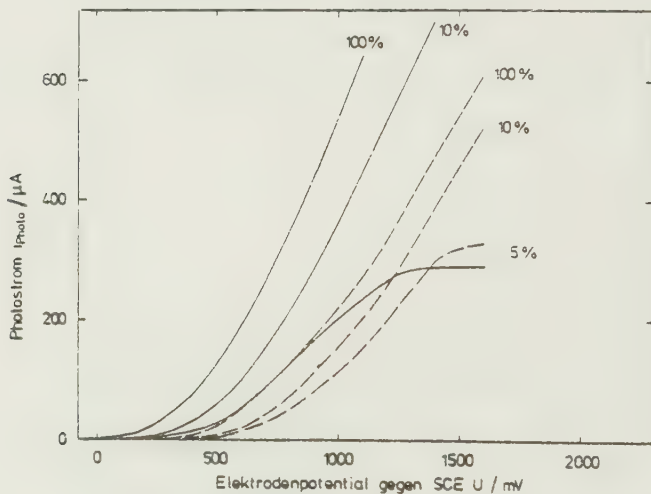


Abb. G 10: zeigt eine WSe_2 -Elektrode in derselben Lösung wie in Abb. G 9.

H.0 Zusammenfassung

Einen großen Platz in dieser Arbeit nahm die Zucht von Einkristallen der Chalkogenide des Molybdäns und des Wolframs ein. Die Zucht von Einkristallen für die Verwendung als Elektroden erwies sich als recht problematisch.

Die Qualität der Kristalle hängt von der Wahl des Transportgases und der verwendeten Menge ab. Es ergaben sich große Unterschiede im Transportverhalten der einzelnen Substanzen.

Es lassen sich von den Seleniden die besten und größten Einkristalle ziehen. Die Zucht der Sulfide erwies sich als am schwierigsten. Die Herstellung von MoTe_2 ergab ein Gemisch der beiden in der Literatur beschriebenen Phasen.

Die erhaltenen Einkristalle erwiesen sich als halbleitend und waren Schichtgitterkristalle. Schichtgittereinkristalle konnten ebenfalls von WTe_2 erhalten werden. Es ließ sich jedoch auch eine weitere Phase herstellen, die keine Einkristalle ergab und bei der es sich wahrscheinlich um eine Tellurüberschußverbindung handelt.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß die Substanzen sich zu stöchiometrischen Verbindungen gemäß der Einwaage umgesetzt hatten. Es ließen sich keine Linien der umgesetzten Elemente nachweisen.

Bei den Einkristallen der Sulfide konnten beide in der Literatur beschriebenen Polytypen nachgewiesen werden. Durch das Transportgas wird hierauf kein Einfluß ausgeübt. Man kann also nicht vorhersagen, welcher Polytyp bei der Kristallzucht entstehen wird.

Die Selenide existieren nur in einem Polytyp. Die entstandenen Kristalle ließen sich eindeutig hexagonal indizieren.

Die Einkristalle des Molybdäntellurids zeigen ebenfalls die hexagonale Schichtgitterstruktur. Es ließen sich jedoch auch einige Linien der Röntgenbeugungsaufnahmen monoklin indizieren. Dies deutet auf einen geringen Anteil der β -Phase hin, die einen metallischen Charakter aufweist.

Wolframtellurid zeigt zwar auch eine Schichtgitterstruktur, die sich jedoch orthorhombisch indizieren läßt. Dieses Material scheint keine halbleitenden Eigenschaften mehr zu besitzen.

Elektrochemische Untersuchungen des WTe_2 ergaben für die Strom-Spannungskurven eine Dreiteilung. Im kathodischen Potentialbereich zeigen die Elektroden nahezu metallisches Verhalten. In saurer Lösung setzt bei Potentialen negativer als -700 mV/SCE Wasserstoffentwicklung ein. Bei Potentialen positiver als $+400 \text{ mV/SCE}$ beginnt der zweite Bereich. Hier bildet sich eine oxidische Deckschicht. Die Leitfähigkeit ist noch ausreichend, um Redoxsysteme wie Eisen(+II), Jodid oder Kaliumhexacyanoferrat zu oxidieren. Jodid spielt auch hier, wie bei den übrigen Schichtgitterverbindungen, durch seine spezifische Adsorption eine besondere Rolle. Es werden mit diesem Redoxsystem die höchsten Strommaxima erhalten. Der Bereich der Oxidbildung erstreckt sich bis etwa $+900 \text{ mV/SCE}$. Jenseits dieses Bereiches fließt ein konstanter Strom, der durch die Nachbildung der Oxidschicht zur Kompensation der Korrosion bestimmt sein dürfte. Dieses Verhalten zeigt keine Veränderung selbst bei einer Polarisierung bis $4,5 \text{ V/SCE}$. In diesem Potentialbereich hat sich eine Oxidschicht gebildet, die keine Redoxreaktion mehr zuläßt. Die Zugabe von Cer oder Ferroin hat keinen Einfluß auf das Aussehen der Strom-Spannungskurven. Über den gesamten Potentialbereich tritt ein Photostrom auf, der aber nur auf einer Photoleitfähigkeit beruht. Der Photostrom ist in der Regel kleiner als $1 \mu \text{ Ampere}$.

Mit den erhaltenen Einkristallen der halbleitenden Schichtgitterkristalle (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 und WSe_2) sowie einigen anderen Halbleitern (CdSe , CdS , GaAs , GaP und ZnO) wurden Photostrom-Spannungsmessungen mit verschiedenen Redoxsystemen ausgeführt. Ein Vergleich dieser Kurven mit den nach verschiedenen Theorien zu erwartenden Kurven wurde versucht. Es zeigte sich, daß eine allgemeine Beschreibung der experimentellen Kurven mit einfachen und physikalisch sinnvollen Annahmen nicht möglich ist. Eine ganze Reihe von unterschiedlichen Prozessen hauptsächlich an der Oberfläche beeinflussen ganz entscheidend das Verhalten der Halbleiterelektroden. Besonders hervorzuheben ist

die spezifische Adsorption von Jodid an den Schichtgitteroberflächen, die zu einem hervorragenden Verhalten dieser Systeme führt.

Ein großes Problem bei der Verwendung der Schichtgitterhalbleiter als Elektroden für die Sonnenenergieumwandlung ist deren Korrosion. Es zeigte sich, daß die Korrosion von der Anwesenheit des Wassers abhängig ist. Es ergaben sich auch Unterschiede zwischen der Korrosion im Dunkeln und unter Belichtung. Das vierwertige Molybdän wird zur in wäßrigen Lösungen stabilen sechswertigen Stufe oxidiert. Das Selen kann durch die langsame Korrosionsreaktion im Dunkeln bis zum Selenat oxidiert werden. Bei Belichtung wird jedoch die Korrosionsgeschwindigkeit so groß, daß der Schritt vom Selenit zum Selenat zu langsam ist und nicht mehr konkurrieren kann. Die Oxidation endet beim Selenit.

In organischen Elektrolytlösungen ist durch das Fehlen des Wassers die Korrosionsreaktion praktisch vollständig unterdrückt. Hinzu kommt eine geringe Löslichkeit von Molybdänverbindungen in diesen Lösungsmitteln, so daß sich die Elektrode schnell mit einer schützenden Oxidschicht überziehen wird.

Der Vergleich von Photostrom-Spannungskurven in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigte keine großen Unterschiede. Statt des gefährlichen Acetonitril kann zum Beispiel das wesentlich ungefährlichere Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid ohne große Verluste für den Füllfaktor eingesetzt werden.

Die Verwendung polykristalliner Schichtgitterelektroden stieß auf große Schwierigkeiten, da die Kanten die reaktivsten Stellen der Kristalle sind. Es wurden deshalb schon im Dunkeln große Ströme gemessen. Die erhaltenen Photoeffekte deuten auf ein intrinsisches Verhalten hin. Durch Dotierung und eine Oberflächenbehandlung können hier für die Zukunft verschiedene Verbesserungen zu erwarten sein.

- 1) Joseph J. Loferski. Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion, J. Appl. Phys. , 27 777-784 (1956).
- 2) M. K. Agarwal, Babu Joseph, Electron Microscopic Observations of Dislocations in MoSe₂ Single Crystals, Indian J. Phys. , 48 1129-1132 (1974).
- 3) H. Gerischer, W. Kautek and H. Tributsch, The Role of Surface Orientation in the Photoelectrochemical Behavior of Layer Type d-Band Semiconductors, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 83 1000-1008 (1979).
- 4) Properties of Molybdenum Disulfide, Climax Molybdenum Company, Bulletin Cd b-5a, Feb. 1962.
- 5) F. J. Claus, Solid Lubricants and Self-Lubricant Solids, New York, Academic Press Inc 1972.
- 6) E. R. Braithwaite. Solid Lubricants and Surfaces, New York. The MacMillan Company, 1964.
- 7) A. F. Holleman, Egon Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co. Verlag , 71.-80. Auflage. 1971.
- 8) Kurt Roß, Untersuchungen über synthetisches Molybdändisulfid, Diplomarbeit TU Berlin, 1959.
- 9) F. Jellinek, R. de Jonge, T. J. A. Popma, G. A. Wiegers. Structure and Phase Transitions of Molybdenum(III) Sulfide and Some Related Phases, J. of Solid State Chemistry, 2 188-192 (1970).
- 10) F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, Molybdenum and Niobium Sulphides, Nature, 185 376 (1960).
- 11) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. , 7 261 (1826).
- 12) George A. Tsigdinos, Inorganic Sulfur Compounds of Molybdenum and Tungsten: Their Preparation, Structure, and Properties, Topics in Current Chemistry, 76 65 (1978).
- 13) A. de Schulten, Bul. Soc. Mineral France, 12 545 (1889).
- 14) Ronald E. Bell and Robert E. Herfert, Preparation and

- Characterization of a New Crystalline Form of Molybdenum Disulfide, J. Am. Chem. Soc. , 79 3351 (1957).
- 15) A. A. Opalovskii and V. E. Fedorov, Molybdenum Chalcogenides, Russian Chemical Reviews, 35 186 (1966).
 - 16) A. A. Al-Hilli and B. L. Evans, The Preparation and Properties of Transition Metal Dichalcogenide Single Crystals, J. Cryst. Growth , 15 93-101 (1972).
 - 17) L. H. Brixner, Preparation and Properties of the Single Crystalline AB_2 -Type Selenides and Tellurides of Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten, J. Inorg. Nucl. Chem. , 24 257-263 (1962).
 - 18) R. Nitsche, H. U. Bölderli and M. Lichtensteiger, Crystal Growth by Chemical Transport Reactions-I Binary, Ternary, and Mixed-Crystal Chalcogenides, J. Phys. Chem. Solids, 21 199-205 (1961).
 - 19) H. B. Patel, M. K. Agarwal, K. Nagireddy, Growth of Single Crystals of WSe_2 by Sublimation Method, J. Crystal Growth 41 84-86 (1977).
 - 20) H. B. Patel, M. K. Agarwal, K. Nagireddy. Growth of Tungstenite Single Crystals by Direct Vapour Transport Method, J. Crystal Growth 46 139-142 (1979).
 - 21) J. C. Wildervanck, F. Jellinek, Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides, Z. Anorg. Allg. Chem. , 328 309 (1964).
 - 22) Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Bände 1-5, Dordrecht D. Reidel Publishing Comp. 1978.
 - 23) Landoldt Börnstein, Tabellenwerke, Band III/17 , Springer Verlag, Berlin 1981.
 - 24) S. C. Schaefer and N. A. Gokcen, Electrochemical Determination of Thermodynamic Properties of Molybdenite (MoS_2), High Temp. Sci. , 12 267-276 (1980).
 - 25) C. Schaefer, Electrochemical Determination of Gibbs Energies of Formation of MoS_2 and WS_2 , Bureau of Mines Report of

Investigations (1980).

- 26) R. H. Williams, J. M. Thomas, M. Barber and N. Alford, The Band Structure of Molybdenum Disulphide from the Angular Variation of UV Stimulated Photoelectric Emission, Chem. Phys. Lett. , 17 142 (1972).
- 27) M. Morette, Sur les Systemes Tellure-Molybdene et Tellure-Tungstene Tellures de Molybdene et de Tungstene, Ann. Chim. , 19 130-143 (1944).
- 28) Bruce E. Brown, The Crystal Structures of WTe_2 and High-Temperature $MoTe_2$, Acta Cryst. , 20 268 (1966).
- 29) Michel Spiesser , Jean Rouxel, Chimie Minerale.-Sur des Tellurures non Stoechiometriques de Molybdene, C. R. Acad Sc. Paris, 92 Serie C 265 (1967).
- 30) M. B. Vellinga, R. de Jonge, C. Haas, Semiconductor to Metal Transition in $MoTe_2$, J. Solid State Chem. , 2 299-302 (1970).
- 31) Harald Schäfer, Theodor Grofe, Marita Trenkel, The Chemical Transport of Molybdenum and Tungsten and of their Dioxides and Sulfides, J. Solid State Chemistry, 8 14-28 (1973).
- 32) R. Kershaw, M. Vlasse, A. Wold, The Preparation and Electrical Properties of Niobium Selenide and Tungsten Selenide, Inorganic Chemistry, 6 1599 (1967).
- 33) Harald Schäfer, Friedel Wehmeier, Marita Trenkel, Chemischer Transport mit Schwefel als Transportmittel, J. Less. Common Metals, 16 290-291 (1968).
- 34) Ailen J. Bard, Fu-Ren F. Fan, Henry S. White and Bob L. Wheeler, Semiconductor Electrodes. 31. Photoelectrochemistry and Photovoltaic Systems with n- and p-Type WSe_2 in Aqueous Solutions, J. Am. Chem. Soc. , 102 5142-5148 (1980)
- 35) R. Kershaw, L. C. Upadhyayula, J. J. Loferski, A. Wold, W. Giriat, Semiconducting Properties of Single Crystals of n- and p-Type Tungsten Diselenide (WSe_2), J. of Appl. Phys., 39 (1968).

- 36) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors, *Science*, 174 493-497 (1971).
- 37) Yasushi Kanzaki, Mitsuharu Konuma and Osamu Matsumoto, Intercalation Reaction of Layered Transition Metal Disulfides-II, Tetraalkylammonium Hydroxide Intercalates of 2H-Tantalum and 2H-Niobium Disulfides, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 525-529 (1980).
- 38) E. Revolinsky, D. J. Beerntsen, Electrical Properties of Alpha- and Beta-MoTe₂ as Affected by Stoichiometry and Preparation Temperature, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 523-526 (1966).
- 39) F. Levy, H. Schmid and H. Berger, Electrical Properties of Layered MoSe₂ Single Crystals Doped with Nb and Re, *Phil. Mag.*, 34 1129-1130 (1976).
- 40) R. V. Kasowski, Band Structure of MoS₂ and NbS₂, *Phys. Rev. Lett.*, 30 1175 (1973).
- 41) Harald Schäfer, Bernhard Morcher, Über den Transport von Silizium im Temperaturgefälle unter Mitwirkung der Silizium(II)halogenide und über die Druckabhängigkeit der Transportrichtung, *Z. Anorg. Chem.*, 290 279 (1957).
- 42) Rudolf Nitsche, Kristallzucht aus der Gasphase durch chemische Transportreaktionen, *Fortschr. Miner.* 44 231-287 (1967).
- 43) Harald Schäfer, Herbert Jakob, Kurt Etzel, Über den Transport des Bodenkörpers im Temperaturgefälle mit Hilfe heterogener Gleichgewichte, *Z. Anorg. Chem.*, 286 27 (1956).
- 44) Harald Schäfer, Herbert Jakob, Kurt Etzel, Die Verwendung der Zerfallsgleichgewichte der Eisen(II) und Nickel(II)halogenide zum Metalltransport im Temperaturgefälle, *Z. Anorg. Chem.*, 286 42 (1956).
- 45) Harald Schäfer, Karl Etzel, Über die Wanderung von Cu₂O und

- von Cu im Temperaturgefälle, Z. Anorg. Chem. , 291 294 (1957).
- 46) H. Tributsch, Layer-Type Transition Metal Dichalcogenides-a New Class of Electrodes for Electrochemical Solar Cells, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. , 81 361 (1977).
- 47) H. Tributsch, J. C. Bennett, Electrochemistry and Photochemistry of MoS_2 Layer Crystals, J. Electroanal. Chem. , 81 97 (1977).
- 48) H. Tributsch, Solar Energy-Assisted Electrochemical Splitting of Water: Some Energetical, Kinetical and Catalytical Considerations Verified on MoS_2 Layer Crystal Surfaces, Z. Naturforsch. , 32a 972-985 (1977).
- 49) Helmut Tributsch, The MoSe_2 Electrochemical Solar Cell: Anodic Coupling of Electron Transfer to d-d Photo-Transitions in Layer Crystals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 82 169-174 (1978).
- 50) H. Tributsch, H. Gerischer, C. Clemen, E. Bucher, On the Photopotential Output of Electrochemical Solar Cells Based on Layer-Type d-Band Semiconductors, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 83 655-658 (1979).
- 51) N. J. Doran, Electronic Structure and Band Theory of Transition Metal Dichalcogenides, Physica 99B 227-237 (1980).
- 52) K. Wood and J. B. Pendry, Layer Method for Band Structure of Layer Compounds, Phys. Rev. Lett. , 31 1400 (1973).
- 53) Wolfgang Kautek, Photoelektrochemische Prozesse an Schichtgitterkristallen von MoS_2 , MoSe_2 und WSe_2 , Dissertation TU Berlin, 1980.
- 54) H. Gerischer, Electrolytic Decomposition and Photodecomposition of Compound Semiconductors in Contact with Electrolytes, J. Vac. Sci. Technol, 15 1422 (1978).
- 55) Helmut Tributsch, Hole Reactions from d-Energy Bands of Layer Type Group VI Transition Metal Dichalcogenides: New Perspectives for Electrochemical Solar Energy Conversion, J. Electrochem. Soc. , 125 1086 (1978).

- 56) H. Gerischer, J. Gobrecht and H. Tributsch, Performance of Synthetical $n\text{-MoSe}_2$ in Electrochemical Solar Cells, J. Electrochem. Soc. , 125 2085 (1978).
- 57) O. G. Koch, G. A. Koch-Dedic, Handbuch der Spurenanalyse, Springer Verlag, Berlin 1974.
- 58) Fritz Will III, and John H. Yoe, Colorimetric Determination of Molybdenum with Mercaptoacetic Acid, Anal. Chem. , 25 1363 (1953).
- 59) Wolfgang Kautek and Heinz Gerischer, Anisotropic Photocorrosion of $n\text{-Type MoS}_2$, MoSe_2 , and WSe_2 Single Crystal Surfaces: The Role of Cleavage Steps, Line and Screw Dislocations, Surf. Sci. , 119 46-60 (1982).
- 60) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. Robert C. Weast, CRC Press.
- 61) W. A. Schiller, J. K. Dohrmann, K. J. Bachmann, Meßtechnik. 77 240 (1964).
- 62) Allen J. Bard, Lee J. Handley, Semiconductor Electrodes: XXIII. The Determination of Flatband Potentials from Differential Stress Measurements with Attached Piezoelectric Detectors, J. Electrochem. Soc. , 127 338-343 (1980).
- 63) M. A. Butler, Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO_3 , J. of Appl. Phys., 48 1914-1919 (1977).
- 64) Allen J. Bard and P. A. Kohl, Semiconductor Electrodes. 13. Characterization and Behavior of $n\text{-Type ZnO}$, CdS and GaP Electrodes in Acetonitrile Solutions, J. Am. Chem. Soc. . 99 7531 (1977).
- 65) J. Westfahl, R. Landsberg, P. Janietz, Flat-Band Potentials of GaAs and GaP in Acetonitrile and Aqueous Electrolyte, Soviet Electrochemistry, , 13 640-645 (1977).
- 66) Hiroshi Tsubomura, Yoshihiro Nakato, Akira Tsumura, Photoanodic Dissolution Reaction of an $n\text{-Type Gallium Phosphide}$ Electrode and its Effect on Energies of the

Electronic Bands at the Surface, J. Electrochem. Soc. , 127 1502 (1980).

- 67) W. H. Laflere, R. L. van Meirhaege, F. Cardon, W. P. Gomes, On the Frequency-Dependence of the Impedance of n- and p-Type Gallium Arsenide Electrodes, Surf. Sci., 59 401-412 (1976).
- 68) T. P. Birintseva and Yu. Pleskov, Differential Capacitance and Charging Curves on an Electrode of Gallium Arsenide, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khimicheskaya, 2 251-257 (1963).
- 69) F. Lohmann, Der Einfluß des pH auf die elektrischen und chemischen Eigenschaften von Zinkoxidelektroden, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 70 428 (1966).
- 70) K. W. Böer, The Physics and Chemistry of Solar Cells, J. Photochem. , 10 77-110 (1979).
- 71) D. L. Rode, in: Semiconductor and Semimetals, Vol. 10, Eds. Willardson R. K., Beer A. C., Academic Press, N. Y., 1975.
- 72) M. D. Sturge, Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV, Physial Review, 127 768 (1962).
- 73) A. S. Barker, Jr. , Dielectric Dispersion and Phonon Line Shape in Gallium Phosphide, Phys. Rev. , 165 917-922 (1968).
- 74) W. Y. Liang and A. D. Yoffe, Transmission Spectra of ZnO Single Crystals, Phys. Rev. Lett. , 20 59-62 (1968).
- 75) A. R. Beal and H. P. Hughes, Kramers-Krönig Analysis of the Reflectivity Spectra of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂, J. Phys. C: Solid State Phys. , 12 881 (1979).
- 76) A. R. Beal, J. C. Knights and W. Y. Liang, Transmission Spectra of Some Transition Metal Dichalcogenides: II. Group VIA: Trigonal Prismatic Coordination, J. Phys. C: Solid State Phys. , 5 3540 (1972).
- 77) B. L. Evans and R. A. Hazelwood, Optical and Structural Properties of MoSe₂, Phys. stat. sol. , 4(a) 181 (1971).
- 78) B. L. Evans and P. A. Young, Exciton Spectra in Thin

- Crystals, Proc. Roy. Soc. , 298, 74 (1967).
- 79) A. R. Beal, W. Y. Liang, Excitons in $2H-WSe_2$ and $3R-WS_2$, J. Phys. C.: Solid State Phys. , 9 2459-2465 (1976).
- 80) A. R. Beal, W. Y. Liang and H. P. Hughes, Kramers-Krönig Analysis of the Reflectivity Spectra of $3R-WS_2$ and $2H-WSe_2$, J. Phys. C.: Solid State Phys. , 9 2449-2457 (1976).
- 81) V. A. Tyagai and G. Ya. Kolbasov, Levels of Electron Energy Bands in Single Crystals of $A_{III}B_{VI}$ Semiconductor Compounds Contacting an Electrolyte, Elektrokhimiya, 11 1514-1521 (1975).
- 82) M. Hussein, G. Lleti, G. Sagnes, G. Bastide, and M. Rouzeyre, Deep Level Transient Spectroscopy of Electron Traps and Sensitizing Centers in Undoped CdS Single Crystals, J. Appl. Phys. , 52 261-8 (1981).
- 83) W. H. Laflere, R. L. van Meirhaeghe, F. Cardon, and W. P. Gomes, On the Frequency and Voltage Dependence of the Impedance of n- and p-Type GaAs/Metal Schottky Barriers, Surf. Sci. , 74 125-140 (1978).
- 84) Hagimu Sonomura, Nobuyuki Yamamoto, and Takeshi Miyauchi, Optical Properties of Gallium Phosphide, Bull. Univ. Osaka Prefect. Ser. A, 15 91-98 (1966).
- 85) M. J. Madou, F. Cardon, and W. P. Gomes, Impedance Measurements at the N- and P-Type GaP Single Crystal Electrode, J. Electrochem. Soc. , 124 1623-1627 (1977).
- 86) W. W. Gaertner, Depletion Layer Photoeffects in Semiconductors, Phys. Rev. 116 84-87 (1959).
- 87) J. Reichman, The Current-Voltage Characteristics of Semiconductor-Electrolyte Junction Photovoltaic Cells, Appl. Phys. Lett. , 36 574-577 (1980).
- 88) Ronald H. Wilson, A Model for the Current-Voltage Curve of Photoexcited Semiconductor Electrodes, J. Appl. Phys. , 48 4292 (1977).
- 89) William L. Ahlgren. Analysis of the Current-Voltage

- Characteristics of Photoelectrolysis Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 128 2123 (1981).
- 90) A. Heller, H. J. Lewerenz, and B. Miller, Combined Ruthenium Lead Surface Treatment of Gallium Arsenide Photoanodes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84 592-595, (1980).
- 91) W. Kautek, H. Gerischer, The Photoelectrochemistry of the Aqueous Iodide/Iodine Redox System at n-Type MoSe_2 -Electrodes. *Electrochim. Acta*, 26 1771 (1981).
- 92) W. Nowacki, Y. Takeuchi, Detailed Crystal Structure of Rhombohedral MoS_2 and Systematic Deduction of Possible Polytypes of Molybdenite. *Schweizer. Mineralog. u. Petrograph. Mitteil.*, 44 105 (1964).
- 93) Roscoe G. Dickinson, Linus Pauling, The Crystal Structure of Molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 1466 (1923).
- 94) Stefan Graeser, Über Funde der neuen rhomboedrischen MoS_2 -Modifikation (Molybdänit-3R) und von Tungstenit in den Alpen. *Schweizer. Mineralog. u. Petrograph. Mitteil.*, 44 121 (1964).
- 95) Brown, Towle, Oberbeck, Stajdohar, Molybdenum Diselenide: Rhombohedral High Pressure-High Temperature Polymorph. *Science*, 154 895 (1966).
- 96) J. A. Champion, Some Properties of $(\text{Mo}, \text{W})(\text{Se}, \text{Te})_2$. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16 1035 (1965).
- 97) E. Revolinsky, D. Beerntsen, Electrical Properties of the MoTe_2 - WTe_2 and MoSe_2 - WSe_2 Systems. *J. Appl. Phys.*, 35 2086 (1964).
- 98) D. Puotinen, R. E. Newnham, The Crystal Structure of MoTe_2 . *Acta. Cryst.*, 14 691 (1961).
- 99) Oskar Glemser, Hubert Sauer und Paul Koenig, Über Wolframsulfide und Wolframselenide, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 257 241 (1948).
- 100) W. G. Marshall, Oswald Krip, A Note on the System Molybdenum-Tellurium. *Canad. J. Chem.*, 34 1142 (1956).

- 101) Shigeharu Kabashima, Electrical Properties of Tungsten-Ditelluride (WTe_2), J. Phys. Soc. Japan, 21 945 (1966).
- 102) V. M. Goldschmidt, Crystal Structure and Chemical Constitution, Trans. Faraday Soc. , 25 253-283 (1919).
- 103) Franz A. Pohl, Harald Böhm, Brennstoffelektrode, Deutsche Offenlegungsschrift 1929 161 , 11. Feb. 1971.
- 104) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer Verlag.
- 105) A. Heller, K. C. Chang, B. Schwartz, S. Menezes, B. Miller, Stable Semiconductor Liquid Junction Cell with 9 Percent Solar-to-Electrical Conversion Efficiency, Science, 196 1097-1098 (1977).
- 106) Charles K. Mann, Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use, Electroanal. Chem. , 3 57-134 (1969).
- 107) Allen J. Bard and Daniel Laser, Semiconductor Electrodes. IV. Electrochemical Behavior of n- and p-Type Silicon Electrodes in Acetonitrile Solutions, J. Phys. Chem., 80 459 (1976).
- 108) Allen J. Bard and S. N. Frank, Semiconductor Electrodes. II. Electrochemistry at n-Type TiO_2 Electrodes in Acetonitrile Solutions, J. Am. Chem. Soc. 97 7427 (1975).
- 109) A. J. Bard, P. A. Kohl, Semiconductor Electrodes: XVI. The Characterization and Photoelectrochemical Behavior of n- and p-GaAs Electrodes in Acetonitrile Solutions, J. Electrochem. Soc. , 126(1) 59-67 (1979).
- 110) G. Nagasubramanian, Alberto S. Gioda, and Allen J. Bard, Semiconductor Electrodes: XXXVII. Photoelectrochemical Behavior of p- Cu_2O in Acetonitrile Solutions, J. Electrochem. Soc. , 128 2158 (1981).
- 111) H. Gerischer and W. Kautek, Photoelectrochemical Reactions and Formation of Inversion Layers at n-Type MoS_2 -, MoSe_2 -, and WSe_2 -Electrodes in Aprotic Solvents, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 84 645-653 (1980).
- 112) Robert C. Larson, Reynold T. Iwamoto and Ralph N. Adams,

Reference Electrodes for Voltammetry in Acetonitrile,
Analytica Chimica Acta, 25 371-374 (1961).

- 113) C.P. Kubiak, L. F. Schneemeyer and M. S. Wrighton, J. Am.
Chem. Soc., 102 6898 (1980).

Lebenslauf

Name : Detlef Roß
Geb.Datum : 31. Juli 1954
Geb.Ort : Berlin
Vater : Kurt Roß
Dipl. Chem.
verstorben am 22. März 1964
Mutter : Ingeborg Roß, geb. Ambrosius
Verkäuferin
Eheschließung :
6. Juli 1978 mit Diana-Beate Roß geb. Wiesner,
Bankkauffrau

Ausbildung :
1960 - 1964 Johann-Peter-Hebel-Grundschule
Berlin-Wilmersdorf
1964 - 1973 Goethe-Gymnasium
Berlin-Wilmersdorf
1972 Großes Latinum
4.12.1973 Reifeprüfung
April 1974 Beginn des Chemiestudiums an der FU Berlin
17.08.1976 Diplomvorprüfung
18.07.1978 Bundesübungsleiter für den Fachverband Tanzsport
14.01.1980 Diplom
Betreuender Hochschullehrer :
Prof.Dr. J. W. Schultze, FU Berlin
Titel der Diplomarbeit:
Reduktion und Oxidation anodisch abgeschiedener
Nickelhydroxidschichten

Lebenslauf

26.09.1982 Trainer B für den Fachverband Tanzsport
1980 - 1982 Dissertation bei Prof. Dr. H. Gerischer im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

sonstiges

1981 Wahl in den Betriebsrat des Fritz-Haber-Institutes als unabhängiges Ersatzmitglied

